# BORSÄURE
# IN TRINK- UND MINERALWÄSSERN

INAUGURALDISSERTATION
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HANS SENFTEN
von Adelboden

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Grund des Gutachtens des Herrn Prof. Dr. O. Högl und auf Antrag des Herrn Prof. Dr. P. Schindler angenommen.

Bern, den 9. Dez. 1971 Der Dekan: Prof. Dr. K. Meyer

LANG DRUCK AG, LIEBEFELD/BERN
1972

# BORSÄURE
# IN TRINK- UND MINERALWÄSSERN

INAUGURALDISSERTATION
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HANS SENFTEN

von Adelboden

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Grund des Gutachtens des Herrn Prof. Dr. O. Högl und auf Antrag des Herrn Prof. Dr. P. Schindler angenommen.

Bern, den 9. Dez. 1971 Der Dekan: Prof. Dr. K. Meyer

Die vorliegende Arbeit ist unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Högl am Institut für Lebensmittelchemie, Bern, ausgeführt worden. Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die Unterstützung der Arbeit und für viele wertvolle Anregungen recht herzlich danken.

Die Untersuchungen der zahlreichen Trink- und Mineralwässer wurde zum Teil durch Zuwendungen der Schweizerischen Volkswirtschaftsstiftung ermöglicht; ihr sei an dieser Stelle bestens gedankt.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meiner lieben Frau in
Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548121_0009

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG I

I. VORKOMMEN, CHEMIE UND BEDEUTUNG DES BORS 1

A. Das Vorkommen in Gesteinen und Böden (Lithosphäre) 3

B. Das Vorkommen in Wasser (Hydrosphäre) 6

C. Das Vorkommen des Bors in pflanzlichen und tierischen Geweben (Biosphäre) 8

II. DIE ANALYTIK DER BORSAEURE 12

A. Einige historische Betrachtungen zu den Bestimmungsmethoden 12

B. Eigenschaften der Borsäure und ihre analytische Auswertung 18

1. Das Verhalten der Borsäure beim trockenen Erhitzen 18

2. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf 19

3. Die Flüchtigkeit mit Methylalkohol 20

4. Löslichkeitsangaben, Aufschlüsse und Trennungen 21

5. Protolyse der Borsäure und ihre massanalytische Bestimmung 22

6. Trennungen mit Ionentauschern 24

7. Farbreaktionen der Borsäure und ihre kolorimetrische Bestimmung 24

a. Reaktionen in Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure 24

b. Reaktionen in wässeriger Lösung 27

III. DIE AUSARBEITUNG DER BOR-ANALYSENMETHODEN 29

A. Die Auswahl der Methoden 29

1. Die Anforderungen an die Methoden 29

2. Diskussion der Analysenverfahren 30

3. Die Auswahl unter den kolorimetrischen Methoden 31

B. Allgemeine vorbereitende Operationen 33
1. Gesteins- und Bodenproben, Pflanzenteile 33
2. Blutproben 33
a. Trockene Veraschung 33
b. Trichloressigsäure-Fällung 35
3. Harnproben 36
4. Wässer 38
a. Bor-reiche Wässer 38
b. Bor-arme Wässer 38
α) Die Anreicherung zur Fotometrie ohne Abtrennung 39
β) Die Anreicherung zur Fotometrie mit nachfolgender Abtrennung 40
C. Die Genauigkeit und Reinheit der Masslösungen und Chemikalien 44
1. Die Eichlösungen und ihre Ueberprüfung 44
2. Die Reinheit der Chemikalien 46
a. Die "relativen" Chemikalien 47
b. Die "absoluten" Chemikalien 48
D. Fehlermöglichkeiten 49
1. Das Verhalten des Bors beim Stehen von wässerigen Lösungen 49
2. Die Aufnahme von Bor aus Gefässen und Geräten 51
3. Störungen der Boranalysen und deren Elimination 52
a. Feststellung störender Einflüsse 52
α) Modellversuche 53
β) Die Verwendung unterschiedlicher Wassermengen 58
γ) Zusatzversuche 60
δ) Der Vergleich der Spektren 62
b. Die Elimination von störenden Einflüssen bei Wasserproben 68
α) Die Destillation 68
β) Die Hydroxid-Fällung 71

E. Die Präzision der Methoden 71

1. Die Reproduzierbarkeit der Bormessungen 71

a. Die direkten Methoden 71

b. Die Methoden mit einem Anreicherungs-, Aufbereitungs-, oder Abtrennungsschritt 73

2. Die Nachweisgrenzen der Methoden 78

3. Der Vergleich der Resultate verschiedener Methoden mit andern Autoren 85

F. Die vergleichende Beurteilung für die Borbestimmung in Wässern 87

G. Die ausführlichen Vorschriften zur Borbestimmung 90

1. Blutproben

a. Trockene Veraschung und Fotometrie 90

b. Trichloressigsäure-Fällung und Fotometrie 91

2. Harnproben 92

3. Wässer 93

a. Die direkten fotometrischen Methoden ohne Anreicherung 93

α) Dianthrimid-Reaktion 94

β) Karminsäure-Reaktion 95

γ) Die Fotometrie mit Chinalizarin 96

b. Die direkte Titration des Bor-Didiolkomplexes 96

c. Die fotometrischen Methoden mit Anreicherung 97

α) Die Karminsäure-Calciumhydroxid-Methode 97

β) Die Destillationsmethode 99

IV. DIE KONSTITUTION DER WAESSERIGEN LOESUNG VON BORSAEURE 104

A. Die Schreibweise der Borsäure in Mineralwasserberichten 104

B. Die Hintergründe der Schreibweise als Metaborsäure 105

C. Die Frage der Konstitution der wässerigen Lösung von Borsäure 107

1. Die Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten 107

2. Die Sättigungskonzentrationen 107

3. Die Lösungswärmen 108

4. Die Zusammensetzung der Kristallisate 109

5. Die Ramanspektren der Lösungen von $H_3BO_3$ und $HBO_2$ 109

D. Schlussfolgerungen 111

V. DIE BORSAEURE IN TRINK- UND MINERALWAESSERN 112

A. Die Borgehalte der Trinkwässer 112

1. Das Trinkwasser als Lebensmittel 113

a. Die Borsäuregehalte der Trinkwässer 113

b. Die tägliche Boraufnahme mit dem Trinkwasser 115

2. Die Prüfung verschiedener Kriterien 116

a. Gesamtmineralisation und Borsäure 116

b. Borgehalt und Chloridgehalt 118

c. Borsäuregehalt und Herkunft des Trinkwassers 120

B. Die Borgehalte von Fliessgewässern 125

C. Die Borgehalte der Mineralwässer 129

1. Bemerkungen zur Natur des Mineralwassers 130

2. Die Betrachtung der Mineralwässer im Chemismus 132

a. Die Anordnung der Resultate in alphabetischer Reihenfolge 132

b. Die Ordnung der Resultate nach dem Borsäuregehalt 136

c. Die Einteilung der Borwerte in Bereiche 140

d. Die Ordnung der Resultate nach Quellklassen 143

e. Die Berechnung von Durchschnittswerten 148

f. Borgehalt und Quelltemperatur 149

3. Die Betrachtung der Mineralwässer in geochemischer Hinsicht 150

a. Bemerkungen zur Geochemie des Bors 150

α) Das Bor in den Ozeanen 150

β) Das Bor in den Gesteinen 152

b. Zusammenhänge zwischen Borgehalt und Herkunft des Wassers 156

α) Trias-Salzhorizonte 156

β) Flysch-Quellen 160

γ) Die Bündner Säuerlinge 161

δ) Alpine Trias-Gipsquellen 164

ε) Die Jura-Gipsquellen 166

ζ) Die akratischen Quellen 169

VI. DISKUSSION 172

ZUSAMMENFASSUNG 176

LITERATURVERZEICHNIS 178

Curriculum Vitae 184

# EINLEITUNG

Die Mineralwässer haben in letzter Zeit eine starke Aufwertung erfahren. Unsere einheimischen Quellen werden wieder vermehrt zu klinischen Massnahmen von den Aerzten und zu prophylaktischen Zwecken von gesunden Personen selber herangezogen, so z.B. für Kuren gegen das Uebergewicht.

Seit jeher hat man sich um eine allgemein gültige Definition des Mineralwassers, oder genauer gesagt, um eine scharfe Unterscheidung zwischen Trinkwasser und Mineralwasser bemüht.

Unseres Erachtens ist die Bezeichnung Mineralwasser immer dann gegeben, wenn das betreffende Wasser deutlich vom gewöhnlichen Trinkwasser verschieden ist, sei es durch die Menge, durch die Art und das gegenseitige Verhältnis der Mineralien oder durch die Verschiedenheit des Wassers in physikalischer Hinsicht. Bereits die physiologische Wirkung kann von der des gewöhnlichen Trinkwassers abweichen, ohne dass Unterschiede in chemischer oder physikalischer Hinsicht bekannt sind.

Um ein Mineralwasser vom durchschnittlichen Trinkwasser abzugrenzen, benötigt man Analysendaten von möglichst vielen Trinkwässern, um vorerst bei dieser Wasserkategorie die Normen und die Schwankungsbreiten zu kennen.

Die vorliegende Arbeit soll das Wissen um die deutlich verschiedenen Eigenschaften der Trink- und Mineralwässer vertiefen. Es kämen hier physikalische Eigenschaften, wie Temperatur, elektrische Leitfähigkeit oder chemische Eigenschaften, wie der Gehalt an Hauptelementen (Calcium, Natrium, Sulfat, Hydrogenkarbonat, Chlorid) oder an verschiedenen Spurenelementen wie Fluor, Bor, Arsen, Molybdän, Vanadium, Strontium und Lithium in Frage. Wir beschränkten uns auf das Bor allein, mit andern Worten, wir wollten wissen, welche Bormengen in den Trinkwässern und welche Bormengen in den Mineralwässern vorkommen.

Für beide Wasserarten sind möglichst viele Analysendaten von Borgehalten bereitzustellen, die erlauben werden, die betreffende Wasserart fundiert zu beurteilen. Für Trinkwässer sind in der Literatur nur vereinzelte Borgehalte zu finden, dagegen ist bei vielen Mineralwässern das Bor bestimmt worden. Eine Nachprüfung einzelner Werte hat gezeigt, dass vorhandene Werte nur mit Vorbehalt übernommen werden können, da die früher verwendeten Borbestimmungsmethoden für kleine Gehalte nicht zuverlässig waren.

Die Kenntnis der Borgehalte der Trinkwässer wird ausserdem die Berechnung der Boreinnahme mit dem Trinkwasser ermöglichen.

Während der Arbeit ergaben sich dann aber zahlreiche weitere Probleme, wie der Gehalt an Bor im menschlichen Körper (Blut, Harn usw.) und die Veränderung desselben bei Trinkkuren und anderen Behandlungsarten, ein Umstand, dem zurzeit eine grosse Aktualität zukommt.

Daneben stellten sich auch geologische und geochemische Fragen in bezug auf Borgehalt in Gesteinen, Böden, sowie Gewässern und überhaupt bezüglich des Borhaushaltes in der Natur allgemein.

Schliesslich stiessen wir auf die Frage, in welcher Form das Bor in Wasser vorkommt. Im deutschen Sprachraum wird das Bor meistens als $HBO_2$ in den Wasseranalysen angegeben. Man strebt dort aber an, die Stoffe so anzuführen, wie sie in der betreffenden Lösung vorliegen. Deshalb haben wir uns gefragt, ob die wasserärmere Meta-Form der Borsäure in wässeriger Lösung wirklich existiere und ob nicht die Schreibweise als Orthoborsäure $H_3BO_3$ der Wirklichkeit näher komme.

# 1. VORKOMMEN, CHEMIE UND BEDEUTUNG DES BORS

Als oberstes Element der 3. Hauptgruppe verhält sich das Bor eher als Nichtmetall, sein Verhalten wird in einigen Punkten dem des Siliciums gleichen, daneben bestehen wenige Analogien zu dem des Aluminiums. Im allgemeinen ist das Verhalten des Bors spezifisch, im Gegensatz zu andern Elementen, die gruppenweise gleiches Verhalten aufweisen, wie die Alkalien oder Lanthaniden.

Die Ionisierungspotentiale des Bors sind sehr hoch, in der Bor-Chemie spielt die Bildung eines Kations durch einfache Elektronenabgabe keine Rolle, vielmehr hat die Bildung kovalenter Bindungen grosse Bedeutung, das hängt auch mit dem extrem kleinen Ionenradius von 0,23 Å zusammen.

Bor tritt in der Natur tatsächlich nicht als Kation, wie meistens das darunter stehende Aluminium, sondern anionisch auf. Chemisch muss Bor als Nicht-Metall eingestuft werden. Seine stabilste Form ist die + 3-wertige Stufe, wo es die Sauerstoff-Verbindung Bortrioxid bildet, die mit Wasser zu der äusserst schwachen o-Borsäure $H_3BO_3$ reagiert.

Ausser möglicherweise zu Fluor scheint Bor seine grösste Affinität gegenüber Sauerstoff zu haben. Es tritt in der Natur immer an Sauerstoff gebunden auf, in Form von Borsäure, Boraten, Bor-haltigen Silikaten und Borosilikaten. Die meisten Borverbindungen werden beim Verbrennen oder durch Hydrolyse in Oxid, Borsäure oder Borate übergeführt. Die Borsäure, auch $B(OH)_3$ geschrieben, weist im Gegensatz zu $Al(OH)_3$ keine amphoteren Eigenschaften auf, sie zeigt nur schwachen, aber eindeutig sauren Charakter. $B_2O_3$ und $SiO_2$ ähneln sich in ihren sauren Eigenschaften; sie reagieren daher leicht mit Metalloxiden und bilden Borate oder Silikate. Aus beiden erhält man schwer kristallisierbare Gläser, dagegen kennen wir vom Aluminium flüchtige Alkoholate, z.B. $Al(OC_2H_5)_3$, die den Borsäureestern z.B. $B(OCH_3)_3$ gleichen. Das Bor kann infolge seines geringen Ionenradius das $Al^{3+}$ oder $Si^{4+}$ im Gitter von z.B. Glimmern ersetzen.

Die für uns wichtigste Bor-Verbindung ist die sog. Orthoborsäure $H_3BO_3$. Sie ist eine sehr schwache und ausschliesslich einbasige (oder "einwertige") Säure, sie existiert im Wasser als freie Säure bis zu pH 8. Im stark alkalischen Milieu bildet sich das $B(OH)_4^-$-Ion. Die Metaborsäure erhält man beim trockenen Erhitzen der $H_3BO_3$ auf 70-100° (S. Seite 18). Bei Borkonzentrationen ab 0,025-m bilden sich, im Gegensatz zum Karbonat-Ion, mehrkernige Spezies wie $B_3O_3(OH)_4^-$. Näheres s. N. Ingri (1957).

* * *

Es soll in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass es darauf ankommt, in einem Analysenbericht unzweideutig zu vermerken, in welcher Form das Bor angegeben wird, da die Abweichungen infolge des geringen Atomgewichtes des Bors bis 600 % betragen können.

In den meisten Fällen, wo die Struktur und Funktion der Borverbindung nicht bekannt ist, wird man das Bor als Element angeben, also bei der Analyse von Blut, pflanzlichen und tierischen Geweben, Boden und Gesteinen. Für die Summenkontrolle wird man bei der Gesteinsanalyse das Bor in $B_2O_3$ umrechnen müssen.

In Berichten aus dem deutschen Sprachraum, namentlich von Mineralwässern, wurde das Bor als Metaborsäure ($HBO_2$) angegeben. Wir haben nach unseren Untersuchungen erkannt, dass die Schreibweise als Orthoborsäure ($H_3BO_3$) richtiger ist, für die Summenkontrolle im Trockenrückstand muss es jedoch in $HBO_2$ umgerechnet werden (s. Seite 111).

Es darf über diesen Punkt keine Unklarheit bestehen, so dass nach eventueller Umrechnung die Resultate mehrerer Forscher miteinander verglichen werden können. Tabelle 1 beinhaltet die Faktoren, mit denen Bor in Bortrioxid, Meta- und Orthoborsäure umgerechnet werden kann. Der Vollständigkeit halber werden auch die Faktoren aller anderen Kombinationsmöglichkeiten aufgeführt.

Tabelle 1

Umrechnungsfaktoren für Borverbindungen

| | B | $B_2O_3/2$ | $HBO_2$ | $H_3BO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Formelgewicht | 10, 811 | 34, 809 | 43, 817 | 61, 832 |
| B | 1 | 3, 219 | 4, 053 | 5, 719 |
| $B_2O_3/2$ | 0, 311 | 1 | 1, 258 | 1, 776 |
| $HBO_2$ | 0, 247 | 0, 794 | 1 | 1, 411 |
| $H_3BO_3$ | 0, 175 | 0, 563 | 0, 709 | 1 |

m-Borsäure ist also 4-mal und o-Borsäure etwa 6-mal so schwer wie das elementare Bor. Dagegen kann der Unterschied zwischen Blei und Blei-II-Oxid als Beispiel in der Messungenauigkeit verschwinden: 1 mg Pb entspricht nur 1, 08 mg PbO.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von Wasseranalysen, von Literaturwerten abgesehen, entweder angegeben in

- Mikrogramm Bor pro Liter, abgekürzt µg B/lt

oder

- Milligramm Orthoborsäure pro Liter, abgekürzt mg $H_3BO_3$/lt.

Man erhält damit Masszahlen von handlicher Grössenordnung.

(Eingeklammerte Jahrzahlen bedeuten einen Literaturhinweis).

## A. Das Vorkommen in Gesteinen und Böden (Lithosphäre)

Das geologisch primäre Borvorkommen findet sich infolge des kleinen Ionenradius und seiner Flüchtigkeit vorwiegend in den Restkristallisationen des Magmas, seltener schon in den letzten Anteilen der Hauptkristallisation als Bor-Aluminiumsilikat Turmalin der allgemeinen Formel: Na, Ca, $Al_9$ $(OH, F)_4$ $(Si_6O_{27}B_3)$. Bor gehört auch zu den Entgasungsprodukten der Erde: beim Erstarren des Magmas unter vulkanischen Bedingungen, d.h. bei jähem Druck- und Temperaturabfall, erfolgt kein Einbau in ein Kristallgitter, sondern das Bor entweicht als vulkanische Exhalation in Form von Borsäure, Ammonium- und Fluor-Borverbindungen oder als Therme in Form von Borsäure in Wasser. So sind der Sassolin, welcher aus o-Borsäure besteht, der Lardellerit $NH_4B_5O_8 \cdot 2,5\ H_2O$, der Avogadrit $KBF_4$ und der Ferrucit $NaBF_4$ aus den heissen Quellen der Toscana auskristallisiert, ebenso bringen die Soffionen und Fumarolen Italiens Borsäure mit an die Erdoberfläche. Binnenseen in Vulkangebieten haben dann Mineralien abgeschieden, die aus Natrium-Calcium- und Magnesiumsalzen von Polyborsäuren bestehen, wie

Kernit $Na_2B_4O_7 \cdot 4\ H_2O$

Ulexit $NaCaB_5O_9 \cdot 8\ H_2O$

Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$

Pandermit $Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7\ H_2O$

Colemanit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5\ H_2O$

Diese Mineralien bilden die Hauptvorkommen in den USA.

Bor-haltige Gesteine verwittern unterschiedlich schnell, wobei das Bor als $H_3BO_3$ in Lösung geht und als solche auch im Meerwasser vorhanden ist. In den Abraumsalzen, insbesondere in den Kalisalzlagern Norddeutschlands, ist das Bor als Magnesiumborat (Boracit) anzutreffen. In tonigen, marinen Sedimenten ist der Boranteil beträchtlich, da die Tonteilchen das Bor irreversibel in das Gitter einbauen. Dadurch bleibt der Borgehalt im Meer ungefähr konstant, H. Harder (1961) rechnete, dass Zufuhr und Sedimentation seit dem Kambrium im Gleichgewicht geblieben seien. Daneben wird das Bor durch vernebeltes Meerwasser in geringem Masse aus den Ozeanen entfernt. Das Bor nimmt an einem Kreislauf teil: Meerwasser - Sediment - Sedimentgestein - Metamorphes Gestein. Von allen Stufen gelangt das Bor durch Verwitterung wieder ins Meerwasser (Näheres siehe H. Harder 1959 + 1961, sowie Kapitel V.).

Die nachstehende Tabelle enthält Literaturwerte von Grössenordnungen des Bors in Gesteinen. (Siehe auch Tabellen 79/80, welche weitere Werte von A. Hasler & H. Harder enthalten.)

Tabelle 2

Borgehalte in Gesteinen in mg B/kg

| | | | |
|---|---|---|---|
| Magmatische Gesteine (1) + (6) | | 0,5 - 10 | |
| Mittel aller Eruptivgesteine (2) | | 10 | |
| Gurtneller Granit (3) | | 6 | |
| Schiefer (1) | | 100 | |
| Tonschiefer (6) | | 100 | |
| Schiefer Schweizer Alpen (3) | | 15 - 340 | Mittel 102 |
| Sandstein (1) + (6) | | 35 | |
| Alpine Sedimente (3) | 37 Werte | 5 - 50 | Mittel 28 |
| Tonige Sedimente Jura (3) | 36 Werte | 10 - 85 | Mittel 42 |

(Literaturhinweise s. Tabelle 3). Die Angaben für Gesteine der einzelnen Autoren widersprechen sich kaum.

Die Sedimente enthalten etwa 10 mal mehr Bor als das Urgestein. Bei den Sedimenten sind diejenigen des Jura borreicher als die der Alpen.

Tabelle 3 enthält einige Angaben über Borgehalte von Böden und Bodenlösungen.

Tabelle 3

Borgehalte von Böden und Bodenlösungen nach verschiedenen Autoren.

| | Werte in mg B/kg |
|---|---|
| Gesamtbor im Boden, von russischen und englischen Autoren übernommene Werte (1) | 2 - 100<br>im Mittel 10<br>Höchste Werte in salzigen und alkalischen Böden. |
| Bodenlösung, erhalten durch Zentrifugation der Bodenfeuchtigkeit oder durch Auswaschen des Bodenwassers mit einem inerten Lösungsmittel (1) | 0,03 - 10 |
| Boden aus Eruptivgestein USA (2) | 14,1<br>davon säurelösl. 5,19 |
| Moränenboden in der Schweiz (3) | 9<br>davon wasserlösl. 0,15<br>d.h. 1,7 % |

| | |
|---|---|
| Gesamtbor in Boden (4) | meist unter 100 |
| Gesamtbor in Boden, amerik. Angaben, normales Klima, nicht arid (5) | 4 - 88 |
| davon verfügbarer lösl. Anteil, der Pflanze zugänglich (5) | 0,4 - 64,8 im Mittel etwa 50 %. |

(1) H. Bowen (1966), (2) Gmelin (1954), (3) A. Hasler (1942), (4) F. Scheffer (197O), (5) V. Sauchelli (1969), (6) H. Harder (1959+1961).

F. Scheffer (197O) erklärt den Borgehalt der Böden vom Borgehalt des Ausgangsgesteines abhängig, und die Tabellen 2 und 3 zeigen, dass Gesteine und Böden etwa die gleichen Grössenordnungen an Bor aufweisen.

Von diesem Gesamtbor können je nach der Geschwindigkeit, mit der die vorhandenen Bormineralien verwittern, bis zu 50 % der Pflanze als Borsäure zur Verfügung stehen. Turmalin verwittert langsam, er bildet einerseits im Boden eine Bor-Reserve, durch Auswasch-Verluste kann es aber leicht zu einer Verarmung an pflanzenverfügbarem Bor kommen; in der Schweiz gab es zwar keine Bor-Mangel-Gebiete (s. Seite 127). F. Scheffer berechnete aus den Analysendaten von Sickerwasserproben (lO - 52O µg B/lt) eine jährliche Auswaschung von 2O - lO4O, im Mittel 25O g B pro Hektare.

Hohes Boden-pH vermindert den löslichen Bor-Anteil: eine Kalkung führt durch Bindung der Borsäure als Calcium-Borat zu einem scheinbaren Bor-Verlust. Die Wurzeloberflächen der Pflanzen weisen infolge Anwesenheit organischer Säuren ein pH von 3 - 4 auf, das Bor wird somit als $H_3BO_3$ aufgenommen, und infolge dieses tiefen pH wird der Pflanze mehr Bor zur Verfügung stehen als nur der wasserlösliche Anteil.

Die ziemlich leichte Auswaschung der Borsäure aus dem Boden erklärt das Vorkommen im Trinkwasser in der Grössenordnung von lO - 2O µg B/lt. Dazu kommt, dass durch die Windbewegung Salze aus dem Meere in die Atmosphäre und mit den Niederschlägen in den Boden gelangen; die Borsäure dürfte ebenfalls an diesem Kreislauf beteiligt sein, jedenfalls fand A. Hasler (1944) 0,020 und 0,085 mg B (20 und 85 Mikrogramm B) im Liter Schneewasser; er hat angenommen, dass dieses Bor aus dem Meere und aus Kraterausbrüchen stamme.

## B. Das Vorkommen in Wasser (Hydrosphäre)

Vom Gesamtbor des Bodens ist ein gewisser Teil wasserlöslich, und in humiden Verhältnissen wird dieses Bor schnell ausgewaschen.

Tabelle 4 orientiert über die für Trinkwasser üblichen Gehaltszahlen. (O. Högl, unveröffentlicht).

Tabelle 4

Zusammensetzung der schweizerischen Trinkwässer

| Element | Gehalt in mg/lt |
|---|---|
| $Li^+$ | 0,05 - 0,35 |
| $Na^+$ | 1,2 - 8,4 |
| $K^+$ | 0,1 - 2,9 |
| $Mg^{2+}$ | 1,9 - 30 |
| $Ca^{2+}$ | 1,7 - 115 |
| $Sr^{2+}$ | 0 - 0,8 |
| $Zn^{2+}$ | 0,004 - 0,120 |
| $Cu^{2+}$ | 0,001 - 0,004 |
| $Pb^{2+}$ | 0,002 - 0,005 |
| $F^-$ | 0,025 - 0,17 |
| $Cl^-$ | 0,4 - 19,8 |
| $J^-$ | 0,00016 - 0,00156 |
| S als $SO_4^{2-}$ | 10 - 50 |
| C als $HCO_3^-$ | 100 - 300 |
| Mo als $MoO_4^{2-}$ | 0,0002 - 0,002 |
| V als $VO_3^-$ | 0,000 - 0,0014 |
| As als $HAsO_4^{2-}$ | $<$0,00013 - 0,0026 |
| B als $H_3BO_3$ | 0,042 - 0,25 |

Verglichen mit den geläufigen Elementen wie Natrium, Calcium, Magnesium, Chlorid, Sulfat und Hydrogencarbonat tritt die Borsäure zurück; sie ist aber weit häufiger als die Schwermetalle, Arsenat und Jodid .

Der Borgehalt der Trink- und Mineralwässer geht nun meistens darauf zurück, dass die Wasserader borhaltige Sedimente durchwandert hat. Gewisse Trinkwässer, welche aus Seen oder Flüssen aufbereitet werden, enthalten etwas mehr Bor, welches eine Zivilisationserscheinung darstellt. (s. Seite 126).

Bei den Säuerlingen von Scuol-Tarasp-Vulpera findet man in der Luzius- und Emeritaquelle 150'000 und 120'000 Mikrogramm Bor (d.h. 850 und 680 mg $H_3BO_3$) pro Liter, dies sind mit Abstand die höchsten Borgehalte aller schweizerischen Quellen. A. Hartmann (1927) meinte, dass die hohen Borsäuregehalte als Produkt einer einstigen Fumarolen-Tätigkeit

aufzufassen seien: die vulkanischen Gase hätten den Bündner Schiefer lokal mit Borsäure imprägniert, und jetzt würden die Borsäure-Vorräte von Wasser ausgelaugt. Die von Th. von Fellenberg (1928) untersuchten Kohlendioxid-Austritte (Mofetten) enthalten ebenfalls 0,16 mg B oder 0,9 mg $H_3BO_3/m^3$. Dieser Befund hilft mit, die Theorie von A. Hartmann zu belegen; nach Hartmann wäre zudem der Borgehalt der Bündner-Schiefer viel zu gering, um die massiven Borgehalte dieser Säuerlinge erklären zu können. Die von A. Hasler (1942) gefundenen Borgehalte für Bündner-Schiefer können die hohen Borgehalte auch nicht liefern, Näheres siehe Seite 162. J. Cadisch bekämpfte (1930) die Ansicht von Hartmann und liess nur das $CO_2$ als magmatogen gelten. Unseres Erachtens könnte diese Frage durch Betrachtung der Bor-Isotopen-Verhältnisse beantwortet werden (s. Seite 164).

Die Thesen von A. Hasler (1942), wonach jurassische Sedimente bor-reicher als diejenigen der Alpen sind, finden ihre Bestätigung in den von uns erhaltenen Borwerten. Tabelle 5 zeigt, wie sich Borgehalte einzelner jurassischer Trinkwässer von den entsprechenden Mittelwerten abheben.

Tabelle 5

Vergleich der Borgehalte von Trink- und Mineralwässern, Jura und übrige Schweiz

| | |
|---|---|
| Schweizerische Quellwässer | 0,05 - 0,10 mg $H_3BO_3$/lt<br>Mittel v. 6 Werten: 0,060 |
| Trinkwasser aus Berner- u. Aargauer Jura | 0,05 - 0,25 mg $H_3BO_3$/lt<br>Mittel v. 9 Werten: 0,13 |
| Alpine Gipsquellen | 0,052 - 0,93 mg $H_3BO_3$/lt<br>Mittel v. 12 Werten: 0,42 |
| Gipsquellen im Jura | 0,057 - 3,2 mg $H_3BO_3$/lt<br>Mittel v. 18 Werten: 1,2 |

Die Borgehalte von Wässern aus dem Jura können also doppelt oder dreimal so hoch sein wie die Wässer der übrigen Schweiz. Im Handbuch der anorganischen Chemie (Gmelin 1954) und bei andern Autoren fanden wir einige Angaben über Borgehalte von Wässern; sie werden in Tabelle 6 unseren Resultaten gegenübergestellt.

Tabelle 6

Borgehalte von Wässern

| | Literaturwerte mg B/lt | Unsere Werte, in mg B/lt umgerechnet |
|---|---|---|
| Trinkwasser, d.h. Quell-, Grund- oder aufbereitetes Seewasser | | 0,007 - 0,045 |
| Einzelwerte: Budapest (1) | 0,017 | |
| Kalifornien (2) | 0,66 | |
| Zürich (3) | 0,0114 | 0,018 |
| Grundwasser allgemein (4) | 0 - 0,67 | |
| Fluss- und Seewasser (4) | 0,032 - 2 | 0,007 - 0,43 |
| (5) | 0,01 - 1 | |
| Genferseewasser (6) | 0,011 | |
| Mineralwasser (4) | 0 - 1000 | 0,004 - 150 |
| Meerwasser (4) | 4 - 5 | 5,2 (Mittelmeer) |
| (5) | 4,6 | 4,5 (Nordsee) |

(1) E. Schulek (1956) (2) R. Carlson (1968) (3) A. Stettbacher (1938)
(4) Gmelin (1954) (5) H. Bowen (1966) (6) B. Liebich (197O)

Der hohe Borgehalt des Meerwassers ist gemäss Gmelin nicht auf einzelne Bor-reiche Zuflüsse zurückzuführen, es müsse vielmehr angenommen werden, dass in allen Gewässern nachweisbare Mengen an Bor enthalten seien. Diese Ansicht wird durch unsere Ergebnisse weiter bestätigt. Von recht vielen Mineralwässern der Schweiz sind die Borgehalte bestimmt worden, bei einer Nachprüfung hat sich aber gezeigt, dass diese Werte nur mit Vorbehalt übernommen werden können, da die früher angewandten Methoden für sehr niedrige Werte unsicher waren.

C. Das Vorkommen des Bors in pflanzlichen und tierischen Geweben (Biosphäre)

Der Borgehalt von marinen und terrestrischen Pflanzen wie Tieren ist stark verschieden. H. Bowen (1966) macht hierüber folgende Angaben:

Tabelle 7

Borgehalte von Pflanzen und Tieren

| | mg B/kg Trockengewicht |
|---|---|
| Meerespflanzen | 120 |
| Landpflanzen | 50 |
| Pilze | 5 |
| Meerestiere | 20 - 50 |
| Landtiere | 0,5 |

Das Meerwasser selbst enthält 4,6 mg B/lt, damit sind die marinen Lebewesen zum vornherein reicher an Bor. Signifikant sind ferner die Unterschiede im Borgehalt zwischen Pflanzen und Tieren. Pflanzen reichern das Bor gegenüber dem Boden bis zu 100 mal an (E.W. Bobko 1937), für sie ist das Bor essentiell.

Erstmalig wurde die Borsäure in einer Pflanzenasche von D. Wittstein (1857) nachgewiesen. Ihm fiel die Asche des Samens von Maesa picta, eines abessinischen Primulaceengewächses, auf. "... Unter der Loupe erschienen die Kristalle als farblose, stecknadelkopf- bis linsengrosse Gruppen. Auf Platinblech erhitzt,blähete sich die Kristallmasse bedeutend auf....". Wittstein berichtet weiter, dass die wässerige Lösung Kurkuma-Papier braun-rot verfärbte und dass die grüne Aethylesterflamme beobachtet werden konnte. H. Jay (1895) fand in vielen Pflanzenmaterialien Bor in der Grössenordnung von 1,5 bis 6,4 mg B/kg Asche, ebenso in Spuren im Trinkwasser. Im Harn von Kuh und Pferd bestimmte er 8,6 und 7,5 mg B/lt, im Blut dagegen nichts, und er kam zum Schluss dass Bor sehr verbreitet sei, von allen Pflanzen aufgenommen werde, vom tierischen Organismus nicht assimiliert, sondern ausgeschieden werde. Diese These wird durch spätere (M. Akagi 1962 und C. Job 1971) Arbeiten bestätigt. P. Mazé (1915) zeigte in Laborversuchen an Maispflanzen, dass das Bor, - wenigstens für diese Pflanze, - essentiell sein müsse. A. Sommer (1926) dehnte die Versuche von Mazé auf einige weitere Pflanzen aus und konnte für alle herangezogenen Beispiele (Senf, Bohnen, Gerste, Buchweizen, Baumwolle) zeigen, dass das Bor für Leben und Wachstum unerlässlich ist. Seine Vermutung, dass dies für alle höheren grünen Pflanzen zutreffe, ist bis heute nicht mehr in Abrede gestellt worden. Unabhängig fand Th. Schmucker (1932), dass Pollenkörner einer Seerose nur nach Zusatz von Borsäure keimten. Er prägte für die physiologisch wirksame Borsäure den Begriff des "anorganischen Hormons".

Erwähnenswert ist übrigens der Umstand, dass sich viele Forschungsergebnisse über Mangelkrankheiten oft nur deshalb widersprochen haben, weil der Mangel infolge ungenügender Reinheit der Reagentien nicht reproduziert werden konnte: das lebensnotwendige Spurenelement ist vielfach

als Verunreinigung einer Hauptsubstanz der Pflanze oder dem Tier trotzdem zugeführt worden.

In seiner physiologischen Wirksamkeit unterscheidet sich das B grundlegend von den übrigen Mikronährstoffen. Es richtet nicht, wie $Mn^{2+}$, $Zn^{2+}$ oder $Mg^{2+}$ durch Chelatisierung Enzyme und Substrate auf eine Reaktion aus, und es kann nicht, wie Fe, Mn oder Mo durch einen Valenzwechsel einen Prozess induzieren (K. Mengel, 1968).

Ueber den Mechanismus der Borfunktion ist man immer noch auf Vermutungen angewiesen. Viele in der UdSSR gemachte Versuche (A. Winogradow, 1958) zeigten eine positive Auswirkung der Bordüngung auf das Wachstum von Kulturpflanzen. Bor regelt wahrscheinlich den Calciumhaushalt der Pflanzen. Die bekannteste Mangelkrankheit ist die Herz- und Trockenfäule der Zuckerrüben (A. Stettbacher 1938). G.C. Gerloff (1968) findet bei zwei Algen-Arten merklich verschiedene Bor-Aufnahmen aus dem Nährmedium, und dieser Autor hofft, beim Bekanntwerden der allgemeinen biochemischen und strukturellen Differenzen dieser beiden Algenarten daraus Schlüsse auf die Bor-Funktion ziehen zu können. Sung Lee und S. Aronoff (1967) vermuten einen Zusammenhang zwischen Bor als Borat und 6-Phosphogluconsäure, indem bei Abwesenheit von Borat überschüssige Phenole gebildet werden, die Nekrose und Tod der Pflanzen verursachen. H. Bowen (1966) erklärt, die Funktion des Bors in der Pflanze sei unbekannt, es existiere vielleicht ein Zusammenhang zur Translokation von Zuckern: Denkt man hierbei an die Bildung von Bor-Didiolkomplexen, scheint einem das möglich zu sein. Eine ausführliche Diskussion der Bor-Funktionen findet man bei K. Mengel (1968) und V. Sauchelli (1969).

Der Borgehalt von tierischem Gewebe ist um Grössenordnungen geringer. Es ist für das Wachstum, die Gesundheit und die Fortpflanzung von Tieren nach dem heutigen Stande der Forschung von geringer Bedeutung. Der Borbedarf der Ratte konnte nach Fütterungsversuchen mit einer möglichst Borarmen Diät auf weniger als 0,8 µg Bor pro Tag (E. Hove 1939) veranschlagt werden. (Nicht null, man beachte die Analogie zur Nachweisgrenze, s. Seite 78). K. Schwarz (bei C.F. Mills 1970) rechnet das Bor zu den "bedingt essentiellen Spurenelementen" (under special consideration). Th. Bersin (1963) schreibt, dass der Bedarf an Borat bei Säugetieren sehr klein sei, bei Ratten z.B. 0,6 - 0,8 µg B pro Tag; Borat-Mangelzustände seien beim Hund bekannt. W. Mertz (1969) erwähnte in seinem Vortrage, dass das Bor die Synthese der Nukleinsäuren stimuliere, es seien aber noch weitere experimentelle Beweise notwendig.

Für den tierischen Organismus ist Bor sonst nur als toxisches Agens bekannt geworden. Auf einer Bor-reichen Steppe mit ebensolchem Trinkwasser in UdSSR stellte K.J. Plotnikov (1960) Verdauungsstörungen, Pneumonien und Bronchitis bei Lämmern fest. Durch Bor-Gaben von 40 - 220 mg pro Tag konnten die beobachteten Krankheiten reproduziert werden. Die neuesten Publikationen stellen seinen therapeutischen Wert als mildes

Desinfektionsmittel in Frage, man rät von seinem äusserlichen Gebrauche ab. H.P. Jaspersen (1969) gab 15 - 20 Gramm $H_3BO_3$ als letale orale Einzeldosis für Erwachsene an.

Die tägliche Boraufnahme beim Menschen schätzte N.L. Kent (1941) auf 10 - 20 mg B pro Tag. E.J. Underwood (1971) referierte den Bereich von 2,1 - 4,3 mg B/Tag. Aus der französischen Literatur (G. Bertrand, 1913 - 1944) sind für einen grossen Teil der Lebensmittel die Borgehalte bekannt (s. Seite 115). Wir konnten daraus eine Menge von nur 4 mg B pro Tag abschätzen (s. Seite 116). Aus dem von uns ermittelten Borgehalt des 24-h-Urins von 3 - 4 mg B/lt kann auf eine tägliche Einnahme der selben Grössenordnung geschlossen werden.

Bor wird rasch resorbiert, renal ausgeschieden und wenig retiniert. Nach M. Akagi (1962) werden bei Ratte und Meerschweinchen 72 - 96 % der aufgenommenen Bormenge renal ausgeschieden, im Gehirn wird ein Teil gespeichert, im Blut erfolgt nur ein geringer Anstieg. Bei der Mithilfe zur Abklärung des Ausmasses der Bor-Resorption, -Akkumulation und -Ausscheidung beim Menschen befassten wir uns an unserem Institut auch mit der Borbestimmung im Blut. M.S. Meier (1971) verfolgte die Borkonzentrationen der Patienten, welche die Bor-reichen Tarasper-Mineralquellen verordnet bekommen hatten. Wir fanden in den uns übersandten Blutproben als Normalwerte 1,4 µg B/ml Blut; dieser Gehalt stieg nach der Trinkkur auf etwa 2-3 µg B/ml an und lag damit immer noch weit unter dem Wert von 20 µg B/ml, welcher in der medizinischen Literatur als noch unschädlich bezeichnet wird. Der Wert von etwa 3 µg B/ml Blut bewirkt eine vermehrte renale Ausscheidung, wodurch eine Kumulation von Bor im Körper verhindert wird. Es besteht daher kein Grund, borreiche Mineralquellen als schädlich zu bezeichnen.

## II. DIE ANALYTIK DER BORSAEURE

### A. Einige historische Betrachtungen zu den Bestimmungsmethoden

Die grüne Alkoholflamme der Borsäure war schon Geoffroy 1732 bekannt. Im Spektrum der Flamme, in der Borverbindungen verdampft wurden, beobachteten zuerst Herschel 1823 und Miller 1845 diffuse Banden im grünen Teil. Es folgten darüber weitere Publikationen im Verlaufe des 19. Jahrhunderts. Uns interessiert davon am meisten diejenige von L. Dieulafait (1882), welcher Autor im Schinznacher Mineralwasser auf diese Weise Bor nachgewiesen hat. Wir bestimmten hier 3,2 mg $H_3BO_3$/lt, d.h. 560 µg B/lt. Th. von Fellenberg (1911) zog die Flammenfärbung zum Nachweis der Borsäure heran, welche als konservierendes Agens in Lebensmitteln vorhanden war. Er erfasste 1 % Borax in der Substanz, d.h. 115 mg B pro kg. G. Bertrand (1910) wandte die Flammenfärbung zur Ueberprüfung seiner Resultate an. W.J. Maeck (1963) zog den Tetrabutylammonium-$BF_4^-$-Komplex mit Methyl-Isobutyl-Keton aus und versprühte die organische Phase in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme. Er fotometrierte die Grünfärbung bei 548 nm. Die Bestimmung wurde durch Nitrat, Phosphat, Perchlorat sowie 5 Metall-Ionen, worunter $Fe^{3+}$, gestört. E.J. Agazzi (1967) extrahierte den 2-Aethyl-1,3 Hexandiol-Borkomplex mit Chloroform ebenso zur Fotometrie in der Knallgasflamme. 100 mg $NO_3^-$, $Fe^{3+}$ und $F^-$ störten nicht. Der Messbereich umfasste 10 bis 100 µg Bor; diese Methode könnte für die Analyse von Wässern eventuell in Frage kommen.

Ein wichtiger Punkt in der Bor-Analytik war die Zufallsentdeckung von Desfosses, der (1821) eine Bor-haltige saure Lösung mit Kurkuma-Reagens auf die Reaktion prüfte und die alkalisch anzeigende Rotbraunfärbung erhielt. Desfosses erkannte, dass es sich um eine Bor-spezifische Farbreaktion handelte. A. Strecker (1855) wies so zum ersten Male Borsäure in Meerwasser nach.

Das Interesse für empfindliche Bor-Nachweis- und Messmethoden wuchs besonders, als in Deutschland 1902 die Borsäure als konservierender Lebensmittelzusatz verboten wurde und als man das Bor als essentiell für Pflanzen erkannt hatte. (P. Mazé 1915). Die Kurkuma-Reaktion wurde zur quantitativen Bestimmung von G. Bertrand (1910) (s. auch Seite 15), J. Naftel (1939) und G.S. Spicer (1958) ausgearbeitet. D. Thierig (1966) erweiterte die Kurkuma-Reaktion für den Nanogrammbereich. Die Reaktion, - in aethanolischer Lösung, - wird aber, wie fast alle übrigen Farbreaktionen, durch Nitrat und Fluorid beeinträchtigt.

Die wahrscheinlich älteste Methode zur Bor-Bestimmung stammt von A. Stromeyer (1856), sie geht auf Berzelius zurück. Er versetzte die nur Alkalien enthaltende Bor-Lösung mit überschüssigem KF und HF und erhielt das schwerlösliche $KBF_4$ (Stromeyer bezeichnete es als KF, $BF_3$).

Dies wird mit 20%igem Kaliumacetat (essigsaures Kali) und anschliessend mit Aethanol (Spiritus) gewaschen und bei 100° getrocknet. Viele Borverbindungen wurden damals noch anders geschrieben, - eine rechnerische Prüfung der überlieferten Angaben mit den heute geltenden Faktoren zeigt aber, dass Stromeyer genau gearbeitet haben muss:

- 0,3775 Grm. geschmolzene Borsäure gaben 1,364 Borfluorkalium:
  0,3775 g $B_2O_3$ sind äquivalent 1,364 g $KBF_4$.
- Aus 0,391 Grm. geschmolzener Borsäure wurden 1,37 KF, $BF^3$ erhalten:
  0,391 g $B_2O_3$ sind äquivalent 1,413 g $KBF_4$.
- 1,053 Grm. krystallisierter prismatischer Borax NaO, 2 $BO^3$ + 10 HO gaben 1,391 KaF, $BF^3$:
  1,053 g $Na_2B_4O_7$ . 10 $H_2O$ sind äquivalent 1,3908 g $KBF_4$.
- 0,510 Grm. Boracit aus Lüneburg gaben 1,045 KF, BF .
  0,510 g 6 MgO . 8 $B_2O_3$ . $MgCl_2$ sind äquivalent 1,261 g $KBF_4$.

Diese noch von C. Friedheim (1905) erwähnte $KBF_4$-Methode hat trotzdem wenig Bedeutung erlangt, in späteren Lehrbüchern über quantitative Analyse wird sie nicht mehr aufgeführt.

C. Marignac (1861) trennte das Bor als Magnesiumborat ab und bestimmte das Bor titrimetrisch. Er gab nach Abtrennung der Erdalkalien und Schwermetalle zur Lösung $MgCl_2$, $NH_4Cl$ und $NH_3$, dampfte ein und glühte. Nach dem Auswaschen des Glührückstandes mit Wasser hinterblieb "Borsaure Magnesia" oder Magnesiumborat. Aus der acidimetrisch ermittelten Magnesiummenge, - d.h. eine Verdrängungstitration mit einem Säure-Ueberschuss, - wurde das Bor errechnet. Er fand z.B. in 382 mg Borax 140 mg Borsäure. Tatsächlich sind heute dieser Menge $Na_2B_4O_7$ . 10 $H_2O$ 140 mg $B_2O_3$ äquivalent. A. v. Planta (1869) fand mit dieser Methode im Ragazer Wasser 3,82 mg borsaures Natron (NaO . 2 $BO_3$)/10 lt, daraus errechnet sich heute 0,3 mg $H_3BO_3$/lt. (Unser Wert 1969: 2,3 mg $H_3BO_3$/lt). Für seine Analyse war Planta genötigt gewesen, 60 Liter einzudampfen, während man für die heutigen kolorimetrischen Bestimmungen je nach Borgehalt 1/2 bis höchstens 1 Liter Wasser nehmen muss.

Th. Rosenbladt & F.A. Gooch fanden (1887) die Abtrennung als Methylester und Wägung als Calciumborat. Sie absorbierten den überdestillierten Ester an Calciumhydroxid, das aus einer geglühten und vorgewogenen Menge CaO hergestellt worden war. Die Gewichtszunahme beim erneuten Glühen der Vorlage bedeutete direkt das $B_2O_3$. Damit durfte das Destillationsgut nur Essigsäure enthalten, Fluorid trennten sie als $CaF_2$ vorher ab. Die Rosenbladt-Gooch-Methode wird von F.P. Treadwell (1941) aufgeführt und noch von J. Jakob (1952) übernommen, mit dem Vorbehalt, dass die Methode bei Fluoridgehalten über 2 ‰ versage. Auch A. Volborth (1969) erwähnt die Destillation nach Gooch. Ch. Gaestel (1949)

beseitigtedie Fluoridstörung durch Zusatz von $AlCl_3$ zum Destillationsgut.

G. Nussberger (1899), Kantonschemiker von Graubünden, bestimmte an einer Anzahl von Bündner Quellen anlässlich der Gesamtanalyse die Borsäure. Er arbeitete nach Gooch. Seine Werte halten einem Vergleich mit den neuesten Angaben stand, unter der Voraussetzung, dass die Mineralisationen der Quellen gleich geblieben sind.

Tabelle 8

Borwerte, ermittelt von Nussberger und von Verfassern

| | | Nussberger (1937) | Unser Wert (1971) |
|---|---|---|---|
| Passugg Fortunatus | (1904) | 20,8 mg $HBO_2$/1t | 27,2 |
| Peiden | (1906) | 2,6 " " | 3,3 |
| Rhäzüns | (1906) | 3,6 " " | 4,0 |

F.P. Treadwell (1898) arbeitete ebenso, aber er fand in verschiedenen Quellen andere Resultate als wir, wobei der Vorbehalt der Konstanz der Mineralisation wiederum angebracht werden muss. Beide Autoren mussten 10 bis 15 lt Wasser verarbeiten, um eine Auswaage von 100 bis 400 mg $B_2O_3$ zu bekommen.

Heute sind gewichtsanalytische Verfahren wenig gebräuchlich. Eine Reaktivierung könnte das Nitron bewirken: W. Lange benutzte 1926 dieses Reagens zum ersten Male, um das $BF_4^-$-Ion gravimetrisch zu bestimmen. Diese Methode wurde später von C. Lucchesi (1957) im Bereich von 125-250 mg $H_3BO_3$/60 ml erprobt und als günstig beurteilt. Ionen, die mit Nitron Fällungen geben, müssen zuerst beseitigt werden, das Nitrat wäre z.B. mit Devarda-Legierung zu zerstören. Dieses Vorgehen ist für Wässer vermutlich zu wenig empfindlich.

Im Jahre 1893 erschien die erste Publikation von L.C. Jones über die Mannitborsäuretitration. Sie wurde (1899) deutsch publiziert. Die Borsäure reagiert mit dem Mannit zur stärker sauren Mannitborsäure (s. Seite 23), welche mit Natronlauge gegen Phenolphtalein titriert wird. Das gelöste Kohlendioxid wurde zuerst mit $Ba(OH)_2$ ausgeschieden, überschüssige Säure durch die Reaktion $KJO_3$ mit KJ aufgebraucht; das Jod wurde mit Thiosulfat entfernt.

Die Didiolkomplextitration wird noch heute durchgeführt, sie wurde nur in Einzelheiten modifiziert. Heute wird das $CO_2$ nach genügendem Ansäuern ausgekocht, und nachher wird das pH mit Hilfe der Glaselektrode auf 7 eingestellt; dann wird Mannit oder Sorbit zugegeben, und die Titration der Mannitborsäure kann erfolgen.

G. Bertrand (1910, 1912 und 1944) untersuchte mit dieser Methode mit seinen Mitarbeitern eingehend das Vorkommen des Bors in pflanzlichen und tierischen Produkten. Er veraschte meistens ohne Alkalizusatz bei dunkler Rotglut, nahm den Rückstand in wenig Schwefelsäure auf und destillierte das Bor als Methylester ab. Im Destillat der Pflanzenaschen war genügend Bor vorhanden, dass eine Mannittitration mit befriedigender Genauigkeit durchgeführt werden konnte. Bertrand überprüfte seine Resultate mit der halbquantitativen Kurkuma-Reaktion: Er liess schmale Streifchen Kurkuma-Papier längere Zeit in der Probelösung eintauchen und bestimmte den Borgehalt aus der Länge der Orange-Färbung, eine erste primitive Form der Papierchromatographie. Ausserdem schätzte er den Borgehalt spektroskopisch, indem er eine Paste von $CaF_2$, $H_2SO_4$ und Borverbindung in die Wasserstoffflamme brachte.

Ein Vergleich mit einemneueren amerikanischen Literaturzitat zeigt, dass seine Werte zuverlässig sein dürften:

Tabelle 9

Borwerte von Pflanzenteilen

| Untersuchter Pflanzenteil | G. Bertrand u. Mitarbeiter (1912 - 1944) | K.C. Berger, in V. Sauchelly (1969) |
|---|---|---|
| | mg Bor / kg Trockensubstanz | |
| Gerste | 2,3 | 2 - 4 |
| Erbse | 14 - 21 | 15 - 25 |
| Weizenkorn | 3 - 10 | 4 - 6 |
| Kohl | 37 - 38 | 30 - 40 |
| Kartoffel | 11,2 - 15,0 | 10 - 20 |
| Luzerne (Alfaalfa) | 25 - 29 | 25 - 40 |

O. Gübeli hat für die Gesamtanalysen der schweizerischen Mineralwässer in der Zeit von 1944 bis 1963 die folgende Variation angewandt; (O. Gübeli 1948: Methoden, 1950: Resultate).

Eine Wasserprobe von gewöhnlich 500 - 2000 ml wird mit Natronlauge auf pH 11 gebracht, auf 5 ml eingeengt und in 1 : 1 Schwefelsäure aufgenommen. In einer Destillationsapparatur wird die Substanz bei 95 - 100° im Methanol-Stickstoffstrom behandelt, und die übergehenden Dämpfe von Methylester werden in eisgekühlter gesättigter Mannitlösung absorbiert und mit 0,1-n NaOH konduktometrisch titriert. Gübeli schrieb in seinem Buche von 1948, dass die mitdestillierte Schwefelsäure ein Minimum, die Mannitborsäure einen Knick in der Leitfähigkeitskurve ergebe. Der der Borsäure entsprechende Laugenverbrauch musste grafisch ermittelt werden. Er hat meistens andere Werte als wir gefunden, ein

Grund dürfte in der verwendeten Schwefelsäure zum Aufnehmen des Eindampfrückstandes gelegen haben. Ein Modellversuch (Seite 41) hat gezeigt, dass bei Verwendung von Schwefelsäure vorgelegte Bormengen nicht wieder gefunden werden konnten.

Die bisher geschilderten Methoden sind für Mengen von Milligramm zugeschnitten; deshalb mussten bei Mineralwasseruntersuchungen immer sehr grosse Wassermengen verarbeitet werden. H.J. Gräbner (1961) arbeitete für metallurgische Zwecke die Titrationsmethode mit grossem apparativem Aufwand für den Mikrogrammbereich aus. Für den Milligrammbereich ist die Titration der Mannitborsäure heute allgemein üblich. (s. Seite 23).

In der 1. Hälfte des 2O. Jahrhunderts wurden zahlreiche Methoden mit Farbreaktionen, welche in konzentrierter Schwefelsäure ablaufen, erarbeitet. Es fing meistens damit an, dass ein neu synthetisierter Farbstoff mit allen möglichen Reagentien in Kontakt gebracht wurde, worunter eben auch mit Schwefelsäure und Borsäure. Man wollte sich über möglichst viele Farbreaktionen des neuen Stoffes ins Bild setzen.

Ein solches Beispiel ist das 1,1'-Dianthrimid, das heute von den meisten Handbüchern als günstigstes Borreagens erwähnt wird. Es wurde von F. Bayer (19O5) zum ersten Male dargestellt und beschrieben: grasgrün in konz. $H_2SO_4$, mit Borsäure tiefblau. G.H. Ellis u. Mitarb. (1949) prüften 6O organische Verbindungen auf ihre Eignung als Borreagentien in konzentrierter Schwefelsäure und beurteilten das Dianthrimid als das beste. Sie arbeiteten eine Bestimmungsmethode aus, die von H. Roth und W. Beck (1954) sowie von H. Baron (1954) verbessert wurde; diese Autoren befassten sich vor allem mit der Analyse von pflanzlichen Geweben. Die Nitratstörung wurde durch Glühen des Calciumhydroxid-alkalischen Rückstandes auf 6OO° beseitigt. G.H. Ellis erwähnte ebenfalls die Devarda-Legierung, um das Nitrat während dem Eindampfen, das ja ohnehin in alkalischem Milieu vor sich gehen muss, zu zerstören.

Die Karminsäure als Farbreagens wurde erstmals bei Dimroth & Fick (1916) genannt. Der Zusatz von Borsäure zu Karminsäure in konzentrierter Schwefelsäure bewirkte den Umschlag von rot nach blau. (1936) gab F.P. Zorkin die Karminsäure als qualitatives Borreagens an. J.T. Hatcher & L.V. Wilcox (195O) sowie D.L. Callicoat und J.D. Wolszon (1959) publizierten die heute verwendeten Methoden mit Karminsäure; die Störung durch Nitrat wurde durch den Zusatz von HCl beseitigt. (Näheres s. Seite56).

1929 schlug F. Feigl das Chinalizarin als Bor-Reagens vor. Es wurde 1935 von Gottschall weiter bearbeitet, und später erschien die Arbeit von K.C. Berger (1939). Chinalizarin (ebenfalls in konzentrierter Schwefelsäure) wird heute viel verwendet. G.W. Goward (1963) attestierte ihm

eine sehr hohe Empfindlichkeit. Auch Chinalizarin wird von Nitrat und viel Fluor beeinträchtigt.

1893 wurde der Azofarbstoff Chromotrop 2 B zum ersten Male synthetisiert, und A. Komarowsky verwendete ihn (1935) zum qualitativen Bor-Nachweis. A. Stettbacher (1938) arbeitete die quantitative Borbestimmung in Schwefelsäure aus. C.M. Austin fand (1948), dass Fluorid in Mengen ab 5 mg stört; er gab aber kein Abtrennungsverfahren an, das nicht zu Borsäure-Verlusten führte.

Erst nach 1957 findet man Farbreaktionen der Borsäure, die sich in wässeriger Lösung abspielen. Eine solche Reaktion geht das eben erwähnte Chromotrop 2 B ein, sie wird zur direkten Fotometrie im Ultraviolett-Bereich benutzt; die Messung ist aber weit weniger empfindlich als die eben angeführte und wird durch Magnesium gestört, ein Ion, das praktisch in allen Wässern angetroffen wird (D.F. Kuemmel 1957).

Um die gleiche Zeit erschien die erste Arbeit über die Reaktion des Methylenblaus mit dem $BF_4^-$-Ion. L. Ducret (1957) wusste, dass das $BF_4^=$-Ion analog zum $ClO_4^-$-Ion mit quaternären Ammoniumbasen vom Typus

$$(Aryl\text{-}NH^+(CH_3)_2\ OH$$

Fällungen gibt. Er suchte in dieser Richtung und fand im Thioninderivat Methylenblau das zur Extraktion mit organischen Lösungsmitteln am besten geeignete Ammoniumderivat.

Bormengen im Mikrogrammbereich werden heute meistens kolorimetrisch gemessen.

In den Jahren 193O - 195O erschienen zahlreiche Publikationen über die spektralanalytische Borbestimmung. Man erfasste O,1-O,Ol µg B in 1O mg Substanz, d.h. 1O - 1 mg/kg. Im Bogenspektrum werden die Linien 2497,7 und 2596,7 Å zum Nachweis herangezogen. Die Nachweisempfindlichkeit wird durch Messung in Kohlenoxid-Atmosphäre oder nach Alkalipufferung auf 1,7 oder O,4 mg/kg erhöht. ( K. Sauer 1966).

1955 begann die Entwicklung der Atomabsorption. Es wäre ein sehr rationelles Analysenprinzip, aber die Empfindlichkeit ist beim Bor ungenügend. Mit Hilfe das Lachgas-Acetylen-Brenners können Gehalte erst ab 5O mg Bor/lt gemessen werden; solche Gehalte kommen aber bei Wässern nur ganz ausnahmsweise vor.

Ab 1964 erschienen Arbeiten über die Fluorimetrie. Es sei nur die Publikation von Marcantonatos (1969) angeführt, wo die Bestimmung von Nanogrammengen von Bor behandelt wird. In einem Aether-Schwefelsäure-Medium wird der Dibenzoylmethan-Bor-Komplex mittels Fluorimetrie

und Phosphorimetrie gemessen. Die Methode scheint für Trinkwässer geeignet zu sein, wo ja das Bor in der Grössenordnung von 5 - 50 Nanogramm pro ml vorkommt. Fraglich ist, ob die Farbreaktion mit dem Dibenzoylmethan durch Nitrat, das ja in allen Trinkwässern vorhanden ist, gestört wird; die Autoren machen hierüber keine Angaben, die Methode setzt ausserdem aufwendige Spezialapparaturen voraus.

Die Massenspektrografie misst bis zu 0,4 mg B/kg mit einer relativen Standardabweichung von 30 % und ist nur dem besonders ausgerüsteten Laboratorium vorbehalten (K. Sauer 1966).

Bei der vielversprechenden Neutronenaktivierungsanalyse, einer radiochemischen Methode, wird das Bor in ein radioaktives Isotop umgewandelt, dessen Aktivität gemessen wird. C. Engelmann (1967) erfasste beispielsweise noch 2 Nanogramm Bor durch Bestrahlung der Probe mit Deuteronen. Dieses Gebiet ist in Entwicklung begriffen.

Die potentiometrische Bestimmung von Bor als Tetrafluoroborat ist von R.M. Carlson (1968) beschrieben worden. Die Elektrode kann bis zu 0,1 mg Bor/1t benutzt werden.

Eine bis zum 31. Dezember 1961 reichende Bibliographie über die Boranalytik wurde von R. Capelle (1963) zusammengestellt. Diese Arbeit umfasst 568 Zitate.

## B. Eigenschaften der Borsäure und ihre analytische Auswertung

### 1. Das Verhalten der Borsäure beim trockenen Erhitzen

Wie eingangs kurz erwähnt, führt trockenes Erhitzen von reiner o-Borsäure $H_3BO_3$ unter Verlust von Wasser zur Bildung von Metaborsäure der Formel $HBO_2$; diese Reaktion kommt schon bei 70° in Gang, die Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei weiterem Erhitzen über 140° entsteht unter nochmaligem Wasserverlust eine glasige Schmelze, die sich unter Aufblähen in wasserfreies Bortrioxid verwandelt, das gegen weiteres Erhitzen beständig bleibt und erst ab 1500° merklich flüchtig ist. Dagegen entsteht keine Pyroborsäure $H_2B_4O_7$. L. Kahlenberg und O. Schreiner (1896) hatten durch längeres Erhitzen auf 140° einen Rückstand erhalten, der der Formel $H_2B_4O_7$ entsprach. Auch A. Thiel (1934) liess sich durch den bei 100°/4 mm beobachteten Haltepunkt im Gewicht-Zeit-Diagramm täuschen; die beobachtete Zusammensetzung des Erhitzungsproduktes liess sich mit der Formel $H_2B_4O_7$ zwanglos erklären, aber seine Behauptung, dass die Pyroborsäure existiere, wurde von H. Menzel (1934) widerlegt: Er fand als Entwässerungsprodukt der $HBO_2$ nur $B_2O_3$ und keine Zwischenstufen. Er belegt dies mit Röntgenaufnahmen, desgleichen M. v. Stackelberg (1937). Diese Pyroborsäure wird trotzdem noch in den Lehrbüchern von E.H. Riesenfeld (1943) und G. Jander und H. Spandau (1952) erwähnt. Die irrtümlichen Annahmen

können mit folgender Reaktionsgleichung gedeutet werden:

$$4\ HBO_2 \xrightarrow{130 - 140^{\circ}} (2HBO_2 + B_2O_3) + H_2O$$

wobei eben der Klammerausdruck $H_2B_4O_7$ gleichgesetzt werden kann. Die Hälfte der Metaborsäure hat sich bereits in Bortrioxid umgewandelt.

2. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf

Die Wasserdampfflüchtigkeit der Borsäure ist relativ gering. 1 g Wasserdampf nimmt aus der gesättigten Lösung nur 2,8 mg $H_3BO_3$ mit.

Beim Eindampfen von Lösungen ist also mit Verlusten zu rechnen, hinreichende Alkalisierung der Untersuchungssubstanzen vor dem Eindampfen oder Veraschen ist notwendig. Es gibt zwar auch saure Aufschlussmethoden, bei diesen Vorgehen wird das System nur kurz gekocht und nicht eingeengt.

Organisches Material, wie Pflanzenteile, tierische Organe, Lebensmittel, Harn usw. wird in einzelnen Fällen nass verascht, unter Verwendung von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Wasserstoffperoxid, ebenso ist Papain zu diesen Zwecken verwendet worden. (T. Konikowski (1965). D. Monnier (1969) verascht die Pflanzenteile durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Perhydrol bei $200^{\circ}$ ohne messbare Bor-Verluste.

Im Gegensatz dazu sind trockene Veraschungen unter Alkalizusatz weit häufiger, wobei das organische Material mit dem alkalischen Reagens vorgetrocknet und nachher bei dunkler Rotglut ($600^{\circ}$) langsam verbrannt wird. Es werden verwendet: $Li_2CO_3$, $Na_2CO_3$, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, Ca-Acetat, Mg-Acetat und Mischungen dieser Substanzen, deren Zusätze eine Verflüchtigung des Bors verhindern. K.C. Berger (1939) veraschte die Pflanzen nach Zusatz von Kalkwasser bei $600^{\circ}$; diese Methode wird auch von E. Gagliardi (1968) wieder verwendet.

G. Bertrand (1910) und H. Baron (1954) veraschten die Pflanzenteile ohne Alkalizusatz im Muffelofen bei $600^{\circ}$, und Baron zeigte, dass nasse Mineralisationen bei Verwendung flüchtiger Säuren zu Bor-Verlusten führen können. Unsere Untersuchungen haben ergeben, dass der Verzicht auf den Alkalizusatz bei Blutproben zum vollständigen Verlust des Bors führt (s. Seite 34). Die Veraschungsrückstände können oft ohne weitere Trennung der kolorimetrischen Bestimmung zugeführt werden (W. Smith 1955); bei Blutaschen kann ebenso verfahren werden (s. Seite 33). Die Einwaagen werden sich fast immer unter 10 g Substanz bewegen.

Im Wasser ist das Bor echt gelöst als $H_3BO_3$ (s. Seite 111). Infolge der Wasserdampfflüchtigkeit muss die Wasserprobe, wenn sie eingedampft wird, mit NaOH oder $Ca(OH)_2$ alkalisiert werden, wobei sich Ca als am

geeignetsten erwiesen hat: Bei der Aufnahme der Rückstände in verdünnter Salzsäure wirkt das beim Eindampfen des Wassers ausgeschiedene $CaCO_3$ als Sprengmittel und erleichtert das vollständige Herauslösen des Rückstandes aus dem Gefäss. Man kann, für grössere Mengen, mit 2 lt fassenden Quarzschalen und Oberflächenverdampfern arbeiten, kleinere Wasserproben wird man in Platinschalen auf dem Wasserbad einengen. Die Rückstände lösen sich in verdünnter Salzsäure, bei stark gipshaltigen Mineralwasserproben bleibt das Calciumsulfat suspendiert, die nachfolgende Destillation wird aber nicht gestört.

3. Die Flüchtigkeit mit Methylalkohol

Die Abtrennungsmöglichkeit mittels Wasserdampfdestillation erscheint wenig aussichtsreich, aber mit Methylalkohol wird die Flüchtigkeit der Borsäure wesentlich erhöht, da sich dabei der schon bei 68, 7° siedende Borsäure-Methylester $B(OCH_3)_3$ bildet. Damit kann das Bor bequem von fast allen störenden Substanzen durch Destillation mit Methylalkohol abgetrennt werden (Ausnahme: Nitrat). In alkalischem Milieu wird der Ester wieder leicht verseift. Borsäuremethylester färbt die Flamme charakteristisch grün, ein qualitativer Hinweis. (Die grüne Borsäuremethylesterflamme kann beim Erwärmen eines Borates mit Schwefelsäure und Methylalkohol beobachtet werden, wenn die Dämpfe entzündet werden. Ba, Cu, Tl reagieren ebenso). Die Destillation wird in salzsaurem Milieu vorgenommen (G. Spicer 1958). Die Vorlage besteht aus Natronlauge, welche dann erlaubt, das Bor im Destillat kolorimetrisch oder titrimetrisch zu bestimmen. Fluorid stört nicht, dagegen destilliert Nitrat mit, es muss durch den Zusatz von Devarda-Legierung beim alkalischen Eindampfen zerstört werden. Es können recht grosse Wassermengen verarbeitet werden, und diese Methode ist von uns weiter ausgebaut worden (s. Seite 99).

Die Trennung des Bors als Methylester kann auch durch Mikrodiffusion durchgeführt werden. Eine kleine Mikrodiffusionsapparatur zur Abtrennung von 10 bis 5000 Mikrogramm Bor wurde von F. Umland (1966) beschrieben. Die Diffusion wird nur durch Fluorid gestört: 3000 µg $F^-$ bewirken einen Minderwert von - 18 % bei der Bestimmung von 150 µg Bor. Für die Analyse eines Trinkwassers, welches im Durchschnitt neben 200 - 500 mg Ca-Salzen 20 µg Bor und 50 µg Fluorid pro Liter enthält, müsste 1/2 bis 1 Liter Wasser verarbeitet werden, dann wären neben 10 - 20 µg Bor nur 25 - 50 µg Fluorid vorhanden. Diese 60 mal geringere Menge dürfte sich nicht mehr auswirken; fraglich ist nur, wie der grosse Eindampfrückstand in das kleine Diffusionsgefäss verbracht werden müsste.

4. Löslichkeitsangaben, Aufschlüsse und Trennungen

Die Alkaliborate sind leicht löslich in Wasser, die Erdalkaliborate wie $Mg(BO_2)_2$, $Ca(BO_2)_2$ sind erst in Säuren löslich. Von den wasserunlöslichen Komplexsalzen ist als wesentlichstes das Kaliumfluoroborat $KBF_4$ zu nennen. Zu Fällungsreaktionen werden neuerdings verwendet:

- Nitrontetrafluoroborat
- Bariumborat, welches mit Bariumchloranilat gefällt wird
- Bariumborotartrat.

Zur Bestimmung von Bor in Gesteinen führt man das Material mit der Sodaschmelze in eine lösliche Form. Infolge der grossen Menge der Nebenbestandteile ist eine anschliessende Abtrennung des Bors unerlässlich, als allgemein anwendbare Methode soll die Methylesterdestillation genannt werden; daneben kommt die Perforation mit Methanol-Diisopropyläther in Frage, welche besonders für die Abtrennung von Bor von grossen $SiO_2$-Mengen ausgearbeitet wurde (O. Koch 1964 und F. Pohl 1957). Diese Abtrennung beruht auf der gegenüber Wasser höheren Löslichkeit der o-Borsäure in Methanol (177 und 55 g $H_3BO_3$/lt). Da aber Methanol vollständig mit Wasser mischbar ist, kann dieser Alkohol nur in Kombination mit einem Aether zur Extraktion angewendet werden. Die Methode ist für Gehalte von 0,1 - 10'000 Mikrogramm geeignet, verlangt aber die Verwendung sehr reiner Reagentien und einer Quarzglasapparatur.

In Gesteinen kommen gemäss Tabelle 2 Gehalte von 0,5 bis 100 mg B pro kg vor, für eine fotometrische Bestimmung sind hierzu Einwaagen von 0,1 bis 5 g notwendig. Als Spezialliteratur für Gesteinsanalysen seien genannt: J. Jakob (1952) und A. Volborth (1969).

Bei Bodenproben interessiert oft nur das wasserlösliche Bor. Das Untersuchungsobjekt wird deshalb nur mit Wasser gekocht, um das Bor herauszuholen; ähnlich verhält es sich mit gewissen Lebensmitteln, z.B. bei mit Borsäure konserviertem Kaviar.

Bei Blutproben kann durch den Zusatz von Trichloressigsäure die Veraschung umgangen werden. Die Eiweisse werden dadurch koaguliert, und das Bor bleibt in der wässerigen farblosen Phase. (T. Konikowski 1965). Die Fotometrie ist ohne weitere Trennung durchführbar (S. Seite 35). Bei dieser Reaktion werden die Begleitsubstanzen ausgefällt.

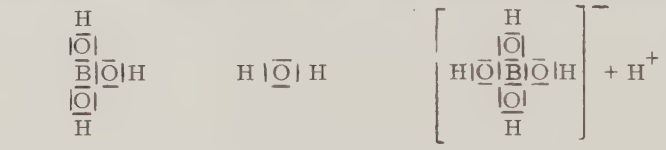
Harnproben müssen mit 2 - 3 Tropfen Perhydrol und Schwefelsäure kurz gekocht werden. Die farblos gewordenen Proben können ohne Abtrennung fotometriert werden. (S. Seite 36).

In der Literatur wurden ferner folgende Fällungsreaktionen für Bor gefunden: Das Bor kann mit Bariumchloranilat als schwerlösliches Bariumborat ausgeschieden werden, wobei dann das freigesetzte Chloranilat-Ion (2,5-Dichloro-3,6-Dihydroxy-p-Chinon) fotometrisch bestimmt wird, (R.D. Srivastava 1962),oder das Bor kann als Bariumborotartrat gefällt werden; nachher wird das Barium gemessen. (C. Luke 1969).

5. Protolyse der Borsäure und ihre massanalytische Bestimmung

Wie schon kurz angedeutet, hat man es beim Bor mit einem Halbmetall zu tun, das in wässeriger Lösung als sehr schwacher Elektrolyt somit als freie Säure und nur in stark alkalischem Milieu als Säure-Anion vorkommt. Die Säurekonstante der Orthoborsäure beträgt bei 20° nur $6.10^{-10}$. Eine 0,1-molare Lösung von $H_3BO_3$ weist ein pH von 5.1 auf, weil nur 0,08 Promille der vorhandenen o-Borsäure dissoziiert sind.

Diese "Dissoziation" der o-Borsäure hat man sich gemäss der Theorie von Lewis als Reaktion eines Elektronenpaarakzeptors mit dem von der Lewis-Base zur Verfügung gestellten Elektronenpaar zu denken:



Lewis-Säure, elektrophil — Lewis-Base hier Wasser — Lewis-Salz $B(OH)_4^-$

Lewis hatte seine Säure-Basen-Theorie 1923 entwickelt, und P.H. Hermans (1925) schliesst unabhängig davon aus der bei der Mannitborsäure beobachteten Koordinationszahl 4 auf die Existenz des Tetrahydroxy-Borsäure-Ions, das also im stark nach links verschobenen Gleichgewicht mit der freien o-Borsäure steht. Die geringe Säure-Stärke hat zur Folge, dass die direkte Titration sehr ungenau wird. Das pH steigt während der Laugenzugabe stetig an, es wird kein Wendepunkt beobachtet, den man zur Endpunktanzeige heranziehen könnte.

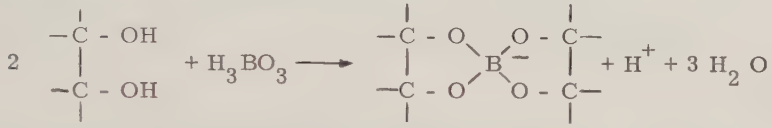
Umgekehrt kann aber gerade infolge der vollständigen Hydrolyse der Alkali-Borate $NaBO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + Na^+ + OH^-$ die sog. Verdrängungstitration vorgenommen werden. Das Borat-Ion wandelt sich quantitativ in Borsäure zurück, und das hierbei gebildete Alkali-Hydroxid ist ein Mass für die Borkonzentration. Es kann mit Salzsäure titriert werden, wobei man sich eines Indikators mit Umschlag im sauren pH-Bereich, z.B. Methylrot, bedient.

Eine Boraxlösung zum Beispiel bildet durch Hydrolyse undissoziierte Borsäure und freies Hydroxid.

$$Na_2B_4O_7 + 7\ H_2O \longrightarrow 2\ Na^+ + 4\ H_3BO_3 + 2\ OH^-$$

Die Borsäure bleibt bei der Titration des $OH^-$ unverändert. O,O5 ml O,1-n HCl bedeuten bereits 116µg Bor. Die Methode ist für den Milligrammbereich verwendbar und genau genug, etwa eine Urtitersubstanz zu kontrollieren. (H. Lux 1967).

Eine direkte Titration mit Natronlauge ist erst möglich, wenn Borsäure mit mehrwertigen höheren Alkoholen, wie Glycerin, Sorbit und Mannit, zu stärker sauren Chelatkomplexen reagiert. Voraussetzung sind zwei $OH^-$-Gruppen in cis-Stellung:



P. Hermans (1925) und H. Schäfer (1941).

Die Mannitborsäure z.B. hat eine Säurekonstante von $7 \cdot 10^{-6}$ gegenüber $6 \cdot 10^{-10}$ der freien Borsäure. Sie entspricht in der Stärke etwa der Essigsäure und kann glatt gegen Phenolphtalein als Indikator titriert werden.

Die sehr selektive alkalimetrische Titration kann für den Milligrammbereich als Standardmethode bezeichnet werden. Die durch Auskochen von $CO_2$ befreite Probe wird auf pH 7,1 gebracht, damit werden alle übrigen Säuren vorweg neutralisiert. Es wird ein Mannitüberschuss zugefügt und die entstehende Mannitborsäure mit NaOH titriert. R. Belcher (1970) fand, dass Sorbit noch etwas schärfere Endpunkte bewirkt. Ferner sei auf das Handbuch der Lebensmittelchemie verwiesen (W. Diemair 1967). Hier wird die Titration für den Milligrammbereich der Mannitborsäure ausführlich beschrieben, die Genauigkeit wird erhöht, indem die bei der Titration gefundene Borsäure in Form einer Masslösung mit Mannit-Ueberschuss in die austitrierte Lösung gebracht und mit der verwendeten Natronlauge titriert wird, um deren Wirkungswert genau ermitteln zu können. Damit kann der Borsäuregehalt endgültig aus dem Titrationsergebnis berechnet werden.

Die Mannittitration wurde in einzelnen Fällen mit gutem Erfolg (s. Tab. 53 Seite 86) zur Kontrolle der durch Fotometrie erhaltenen Resultate herangezogen.

In diesem Zusammenhang soll noch auf die Existenz weiterer Didiolkomplexe mit höheren Alkoholen hingewiesen werden. E. Agazzi (1967)

zeigte, dass man das Bor als Didiol-Komplex des 2-Aethyl-1,3-Hexandiols mit Chloroform extrahieren kann. Er mass das Bor in der Chloroformphase mit Hilfe der Flammenspektrofotometrie (s. Seite 12). Aus den Verteilungskoeffizienten erkannte Agazzi, dass die Borverbindung in zwei Schritten gebildet wird, er belegte also die Existenz des Didiolkomplexes.

6. Trennungen mit Ionentauschern

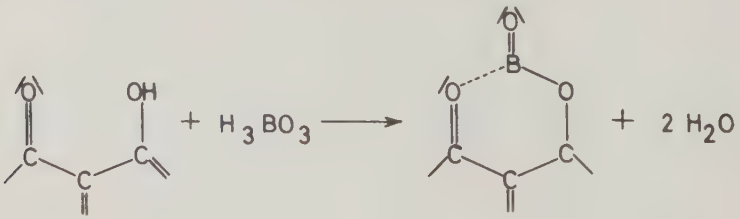
O. Koch (1964) berichtet, dass die Verwendung von Ionentauschern zur Isolierung von Bormengen nur bis herab zu 50 mg B/lt sinnvoll sei. R.M. Carlson (1968) trennt mit dem Bor-spezifischen Amberlite XE 243 bis zu 100 µg Bor ab, wobei seine Operationen von Nitrat und Jodid beeinträchtigt werden. Trinkwasser enthält etwa 20 µg Bor neben 10 - 20'000 µg Nitrat pro Liter. Die Anreicherung von Bor-Spuren aus Trinkwässern müsste demnach noch gesondert erarbeitet werden.

7. Farbreaktionen der Borsäure und ihre kolorimetrische Bestimmung

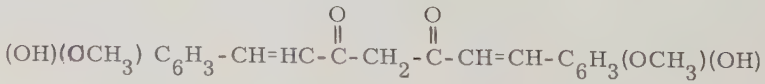
a. Reaktionen in Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure

Mit vielen organischen Farbstoffen, die eine -C=O und eine C-O-H-(ev. N-H-)Gruppe in Konjugation angeordnet haben, reagiert die Borsäure unter Wasserabspaltung zu farbigen Produkten, die eine empfindliche kolorimetrische oder fluorimetrische Bestimmung des Bors ermöglichen. Diese Reaktionen laufen in stark konzentrierter Schwefelsäure oder in Alkohol mit 5 - 25 % Wasser ab. Das ist der Fall bei Anthrachinon-Derivaten wie Karminsäure, Chinalizarin, Dianthrimid, Alizarin, beim Cinnamoylderivat des Methans, dem Kurkumin, sowie beim Dibenzoylmethan.

Man erkennt folgendes allgemeines Reaktionsschema:

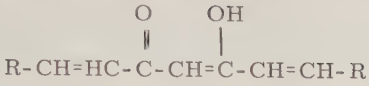



Das Kurkumin mit der Struktur

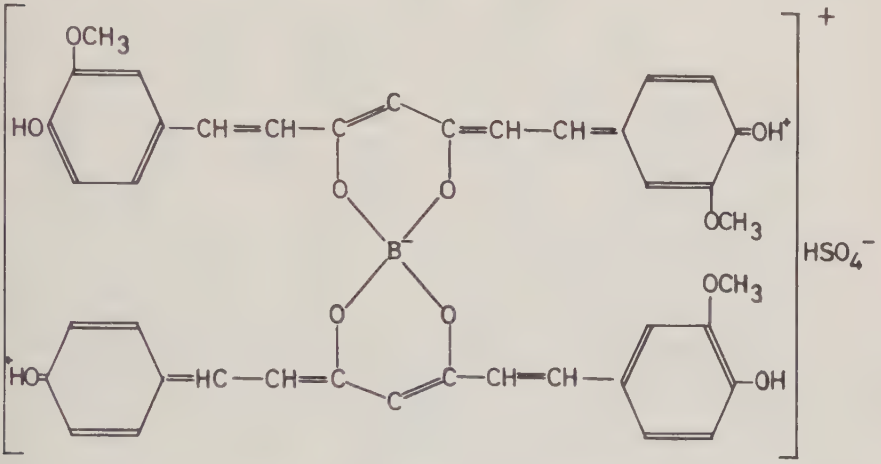



= R

reagiert als tautomere Enolform



mit der Borsäure zu einem kationischen Resonanz-Hybrid, welches das 4-zählige Boratom im 6-Ring aufweist (G.S. Spicer 1958).




Die Reaktion Bor-Kurkumin spielt sich in alkoholischer Lösung ab, sie ist sehr empfindlich, aber auch störanfällig. In neuester Zeit sind zahlreiche Publikationen erschienen, die die Verwendung von Kurkumin behandeln (D. Thierig 1966).

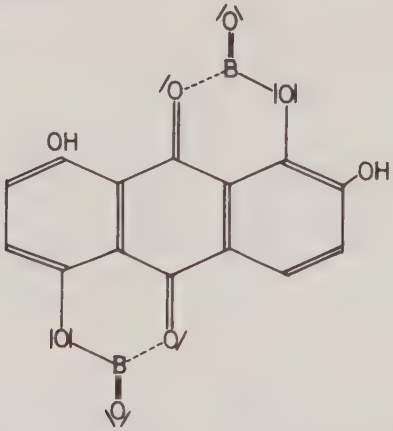
L. Uppström (1968) verbesserte die Empfindlichkeit der Kurkumin-Reaktion mit Bor, indem er den Kurkumin-Bor-Komplex mit Methyl-Isobutyl-Keton aus der sauren Lösung extrahierte. Fluorid und Nitrat dürfen bei dieser Reaktion nicht zugegen sein.

Beim Dibenzoylmethan $C_6H_5$-C-$CH_2$-C-$C_6H_5$ wird sich vermutlich eine ebensolche Reaktion abspielen, die Verfasser (M. Marcantonatos 1969) sprechen sich darüber nicht aus.

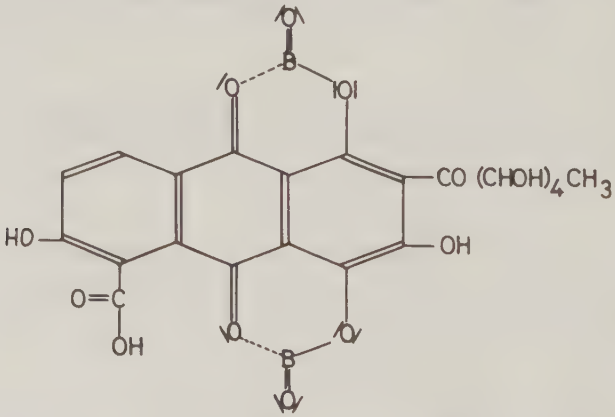
Die Hydroxy-Anthrachinone und Anthrachinoylamine gehören zu den besten Bor-Reagentien. Sie werden am wenigsten von den andern Elementen beeinflusst. Man bringt etwa 1 - 15 µg Bor in 1 bis 2,5 ml Wasser zur Messung. Bei Borgehalten über 1 µg pro ml, d.h. 1 mg Bor/lt, kann z.B. das zu untersuchende Wasser ohne Abtrennung der Fotometrie unterworfen werden.

Das Chinalizarin weist die vorausgesetzten -C=O- und C-OH-Gruppen in zwei kondensierten Benzolringen auf, ebenso die Karminsäure.

K.C. Berger (1945) gibt für das Chinalizarin die Formel des blauen Reaktionsproduktes an:

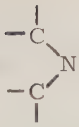



und das gleiche Schema dürfte für die analog gebaute Karminsäure und für viele weitere Hydroxy-Anthrachinone, wie Chromotop 2 B u.a. zutreffen

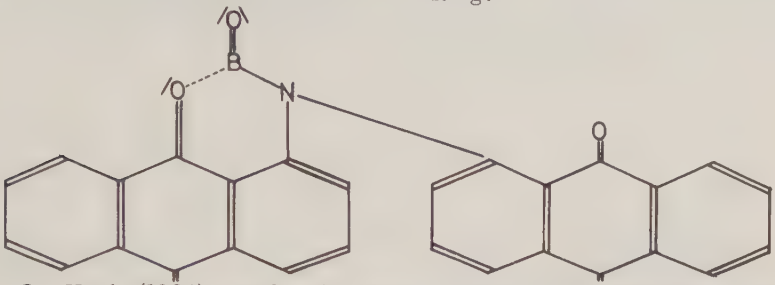



Andere Ansichten über die Struktur der Bor-Komplexe siehe G Wünsch(1971) Die Anordnung von O und OH in Peri-Stellung ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für eine Farbreaktion mit Borsäure. Andere Substituenten am C-Gerüst scheinen ebenfalls von Einfluss zu sein (G.H. Ellis 1949).

Analog wird die Reaktion bei den Anthrachinoylaminen verlaufen. So beim 1,1'-Dianthrimid oder 1,1'-Dianthrachinoylamin, das anstelle

der C-OH-Gruppe eine sekundäre Aminogruppe  aufweist.

Die Formel würde in das angegebene allgemeine Reaktionsschema passen: Es entsteht wiederum ein 6-Ring.

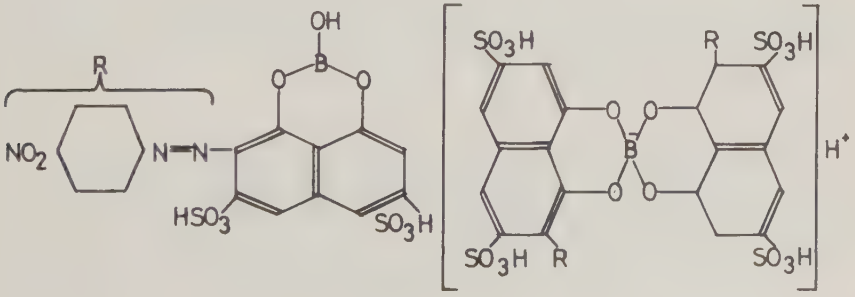


Von O. Koch (1964) wurden in erster Linie das Chinalizarin, das Dianthrimid und die Karminsäure empfohlen und umfassende Angaben über störende Einflüsse gemacht. Daraus konnte entnommen werden, dass der Abwesenheit von Nitrat und Fluorid-Ion besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muss.

Neben den 3 genannten Farbstoffen gibt es zahlreiche weitere, die mit Bor reagieren: Chrysazin- und Anthrarufin-Derivate, sowie komplizierte Anthrachinon-Abkömmlinge. Eine ausführliche Liste sowie eine Diskussion der Empfindlichkeiten vieler Bor-Reagentien findet man bei G.W. Goward (1963).

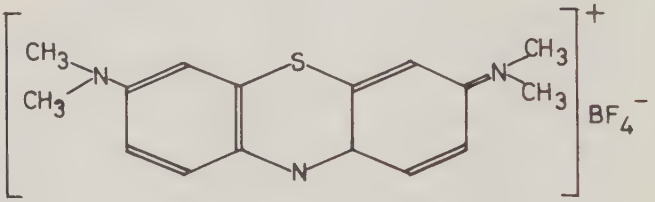
b. Reaktionen in wässeriger Lösung

D.F. Kuemmel (1957) verwendete das früher schon genannte Chromotrop 2 B-Reagens in wässeriger Lösung für die kolorimetrische Borbestimmung. Er vermutete, dass sich zwei Komplexe bilden können. Er gab in seiner Publikation folgende Formeln an:



Die Entstehung eines Didiolkomplexes in wässeriger Lösung ist möglich, auch hier weist der Naphtolkern zwei $OH^-$-Gruppen in sterisch günstiger Position auf. Der Komplex wäre ein Analogon zur Mannitborsäure.

Eine noch zu erwähnende Reaktion von ganz anderer Art ist die Komplex-Bildung des $BF_4^-$-Ions mit quaternären Ammoniumbasen, z.B. mit dem Thioninderivat Methylenblau. (L. Ducret 1957, L. Pasztor 1961, O. Skaar 1963 + 1965). Es bildet sich mit $BF_4^-$ ein mit 1,2-Dichloraethan extrahierbarer Komplex mit der Struktur:




Dieses Verhalten erlaubt eine Extraktionsmethode, die sonst nur bei Kationen üblich ist, z.B. Dithizon-Metalle. Die Methylenblau-Extraktion wird durch Nitrat gestört: O. Skaar (1963) gibt an, dass die $B^{3+}$-Bestimmung von 0,3 µg B durch 15 µg $NO_3^-$ gestört werde, von $Fe^{3+}$ aber nicht. Solche Methoden werden vielfach zur Analyse von Stählen verwendet, in Trinkwässern, wo neben 20 µg Bor 20'000 µg $NO_3^-$ vorkommen können, wird die Methode versagen.

Auf einer analogen Erscheinung beruht die Abtrennung des Bors als Tetraphenylarsonium-Verbindung (J. Coursier 1955): $As(C_6H_5)_4^+ + Cl^-$ bildet mit $BF_4^-$ einen mit Chloroform extrahierbaren Komplex.

Im nächsten Kapitel werden die Anforderungen an die zu wählenden Methoden und die Leistungen der vorhandenen diskutiert. Geeignete Verfahren werden ausgewählt und praktisch überprüft.

* * *

Einen vollständigen und dem neuesten Stand angepassten Abriss der Bor-Analytik findet man im Handbuch der analytischen Chemie, Band III, Bor. (G. Wünsch 1971).

## III. DIE AUSARBEITUNG DER BOR-ANALYSENMETHODEN

### A. Die Auswahl der Methoden

#### 1. Die Anforderungen an die Methoden

Aus den mehr oder weniger bekannten Grössenordnungen der Gehalte an Bor der einzelnen Objekte ergeben sich die Anforderungen, die an ein Untersuchungsverfahren gestellt werden müssen.

Tabelle 10 orientiert über die vorkommenden Borkonzentrationen bei einigen Untersuchungsobjekten.

Tabelle 10

Borgehalte

| Material | Zahlen aus Tabelle Nr. (Kapitel I.) | Borgehalt in mg B/kg oder µg B/g |
|---|---|---|
| Gesteine | 2 | 0,5 - 100 |
| Böden Gesamtbor | 3 | 2 - 100 |
| löslicher Anteil | 3 | 0,15 - 34 |
| Grund- und Flusswasser | 6 | 0,006 - 1 |
| Mineralwasser | 6 | 0 - 1000 |
| Landpflanzen | 7 | 50 (Mittelwert) |
| Landtiere | 7 | 0,5 (Mittelwert) |

Der Borgehalt von Grund- und Flusswasser ist etwa 100 mal kleiner als der von Gesteinen und Böden, die gleichen Verhältnisse findet man bei Pflanzen und Tieren, sofern sie auf dem Lande leben. In Mineralwässern ist der Bereich wesentlich breiter.

Will man nicht allzu grosse Einwaagen in Kauf nehmen, werden die zur Untersuchung gelangenden Bormengen im allgemeinen sehr klein bleiben, d.h. sich in der Grössenordnung von Mikrogramm Bor bewegen. Nur einzelne Bor-reiche Gesteine und Mineralwässer enthalten Mengen im Milligramm-Bereich, auch wenn nur kleine Anteile eingemessen werden.

Abgesehen von einigen Analogien zum Verhalten von Silicium und Aluminium sind die chemischen Eigenschaften des Bors in vielen Punkten Gegebenheiten, die nur gerade diesem Element eigen sind. Bor lässt sich nicht zusammen mit andern Elementen in eine Gruppe mit ähnlichen Eigenschaften einordnen, wie etwa das Natrium zu den Alkalien oder das Cer zu den Lanthaniden. Das Bor stellt einen Sonderfall dar, und damit ist bereits die Spezifität der meisten Analysenmethoden aus der Natur des Bors

selbst gegeben. Dieser Frage muss bei den genannten Beispielen Natrium und Cer weit grössere Aufmerksamkeit gewidmet werden, da sich diese Elemente in einer Gruppe sehr ähnlich reagierender Substanzen befinden.

Die in Kapitel II erläuterten Eigenschaften der Borsäure wie

- niedrig siedender Methylester
- Flammenfärbung
- Didiolkomplexe
- Dihydroxykomplexe

sind für das Element Bor ziemlich spezifisch, wogegen die schwerlöslichen Erdalkalisalze der Borsäure keinen Sonderfall darstellen.

## 2. Diskussion der Analysenverfahren

Für die Diskussion der Bormessmethoden soll die nachstehende Tabelle 11 über den Messbereich und den Aufwand der einzelnen Verfahren orientieren.

Tabelle 11

Arbeits- oder Messbereiche und Aufwand der Borbestimmungs-Methoden

| Analysenverfahren | absoluter Messbereich | Aufwand, Ausrüstung |
|---|---|---|
| Gravimetrie Makromethoden | 100-1000 mg B | vor allem zeitraubend, jedoch v. geringer Varianz |
| Gravimetrie Mikromethoden | 1-10 mg B | |
| Titrimetrie | 1-1000 mg B | rationelle Methoden, Aufwand gering |
| Kolorimetrie | 1-10 µg B (Mikrogramm) | rationelle Methoden, Anreicherung oft notwendig; Kolorimeter |
| Fluorimetrie | 1-10 Nanogr. | Fluorimeter |
| Emissionsspektrofotometrie | 10-100 µg B | Flammenfotometer mit Knallgas-Flamme |
| Emissionsspektrografie | 1-100 µg B | Spektrograf mit hohem Auflösungsvermögen |
| Emissionsspektrografie | 0,1-1 µg B | Spektrograf mit Kohlendioxid-Zusatz |
| Atomabsorption | 0,1-1 g B (Gramm) | Atomabsorber mit Stickoxidul-Azetylen-Brenner |
| Massenspektroskopie | 0,1-1 µg B | Massenspektrograf |

Die Gravimetrie liefert wohl die genauesten Resultate, der Material- und Zeitaufwand ist aber zu gross. Die Einwaagen wären sehr hoch, und damit auch die Menge der Aufschlussreagentien, womit wiederum die Gefahr von Bor-Einschleppungen besteht.

Titrimetrische Messungen mit Hilfe der Mannitborsäure liefern in vielen Fällen recht brauchbare Resultate, das ist z.B. der Fall bei Bor-reichen Mineralwässern.

Ein äusserst rationelles Arbeiten wäre mit der Atomabsorptionsfotometrie möglich, aber die Nachweisgrenzen der Messmethode sind viel zu wenig tief. Die Konzentrationen der zu messenden Wasserproben müssten durch Eindampfen auf über 50 mg B/lt gebracht werden; das Berner Trinkwasser z.B. müsste 1 : 10'000 angereichert werden. Eine Bormessung in dieser konzentrierten Salzlösung wäre zu unsicher.

Die Messbereiche der Kolorimetrie bewegen sich zwischen 1 und 10 µg, deshalb wird man sich bei Gesteinen, Böden und Pflanzenteilen mit Einwaagen von 0,1 bis 3 g begnügen können; bei Bor-armen Wässern müssen 500 ml, selten 1000 ml, verarbeitet werden. Die Selektivität der zur Kolorimetrie verwendeten Reagentien ist sehr hoch; aus den Literaturangaben kann entnommen werden, dass lediglich den das Bor begleitenden Fluorid- und Nitratmengen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muss.

Zu beachten ist ferner die Ausrüstung der Laboratorien: man verfügt meistens über ein Spektral- oder wenigstens ein Filterfotometer, Spektrografen dürften seltener sein.

Die bis jetzt bekannten Borgehalte in Trink- und Mineralwässern lassen vermuten, dass die Leistungen der Kolorimetrie genügen dürften; eine weitere Absenkung der Nachweisgrenzen, wie sie von Funken- und Bogenemissions-Spektrografie sowie Massenspektrografie ermöglicht würde, ist nicht notwendig; im Verlaufe der Arbeit wurde kein Wasser angetroffen, das mit den gewählten Methoden nicht hätte untersucht werden können.

Die Kolorimetrie wird für die Untersuchung der in Tabelle 11 genannten Materialien die Methode der Wahl sein.

3. Die Auswahl unter den kolorimetrischen Methoden

Mit den meisten bekannten Reagentien wird die Bor-Bestimmung in konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt, wie z.B. mit Chinalizarin, Alizarin S, Karminsäure, 1,1'-Dianthrimid, Chromotrop B, Tetrabromchrysazin usw. Im Gegensatz hierzu erfolgt die Bestimmung mit Kurkumin in alkoholhaltiger oxal- oder essigsaurer Lösung. Von den im Handbuch für Spurenanalyse (O. Koch 1964) ausführlich besprochenen Reagentien zur fotometrischen Bor-Analyse wählten wir

- das 1,1'-Dianthrimid
- die Karminsäure
- das Chinalizarin

Diese Verfahren schienen uns die am einfachsten zu handhabenden und am besten reproduzierbaren zu sein. Ausserdem waren hier sehr viele Störungsmöglichkeiten aus zahlreichen Literaturzitaten zusammengetragen worden, welche zum voraus schon eine gute Beurteilung erlaubten:

- Karminsäure: Keine Störung durch Alkali- und Erdalkalimetalle, Eisen, Chlorid, Fluorid u.a. Die Störung durch Nitrat und Nitrit wird durch den HCl-Zusatz beseitigt.

- Chinalizarin: Weniger störanfällig als andere Reaktionen. Nitrat und grosse Mengen Fluorid müssen abwesend sein.

- Dianthrimid: Die 30'000-fache Menge an Calcium, Magnesium, Eisen $^{3+}$ stört nicht, ebensowenig Chlorid und Sulfat, dagegen muss Nitrat abwesend sein.

Aus allen diesen Gründen schienen uns die genannten Reagentien für die Untersuchung von Wässern und auch anderen Materialien, - seien es Gesteine, Böden und biologisches Material, - geeignet zu sein.

Die 3 gewählten Reaktionen mit Dianthrimid, Karminsäure und Chinalizarin werden alle gleich gehandhabt: Eine Wassermenge oder die nach der Vorbereitungsoperation erhaltene Probelösung von andern Materialien von 2,5 ml (Dianthrimid), 2,0 ml (Karminsäure und Chinalizarin) wird mit dem Reagens, in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst, vermischt, stehen gelassen und gegen die Mischung Reagens-Ionentauscherwasser fotometriert.

Die in der Literatur angegebenen Vorschriften wurden auf ihre Brauchbarkeit für Mineralwässer, Trinkwässer und biologische Objekte überprüft, namentlich wurde ihre Toleranz gegenüber den störenden Ionen Fluorid, Nitrat und Eisen abgeklärt (s. Seite 56).

Bei der Dianthrimid-Methode (H. Baron 1954) ist die Vorschrift von Baron vereinfacht worden. Baron fand, dass das Verhältnis 2,5 ml Wasser und 17,5 ml konzentrierte Schwefelsäure die beste Empfindlichkeit ergibt. Von diesen 17,5 ml $H_2SO_4$ enthielten 5 ml 2,5 mg Dianthrimid-Reagens. Um das Nebeneinander von Schwefelsäure und Dianthrimid-Reagens in Schwefelsäure gelöst zu umgehen, wurde die Reagenskonzentration umgerechnet:

$$17{,}5 \text{ ml} : 2{,}5 = 1000 \text{ ml} : x \text{ mg}, \text{ wobei } x = 140 \text{ mg}.$$

Damit konnten zur Fotometrie einfach 2,5 ml Wasser und 17,5 ml Reagens mit 140 mg Dianthrimid/1t konzentrierte Schwefelsäure vermischt werden.

Die direkte Karminsäure-Methode (J. T. Hatcher 1950) blieb unverändert, die Chinalizarin-Methode (D. Mc Dougall 1952) wurde zur Verbesserung der Genauigkeit im doppelten Massstab durchgeführt: Anstatt 1 ml Probelösung und 10 ml Reagens wurden 2 und 20 ml abgemessen. An dieser Stelle soll auf einen Druckfehler im Handbuch der Spurenanalyse von O. Koch (1964) hingewiesen werden: Die Chinalizarinlösung ist nicht 0,45 % sondern 0,00045 %, d.h. 45 mg/lt anzusetzen. Die Bor-Messung funktioniert bei dieser hohen Reagenskonzentration nicht. Der richtige Wert, 0,00045 %, findet sich in der Originalliteratur von McDougall.

## B. Allgemeine vorbereitende Operationen

### 1. Gesteins- und Bodenproben, Pflanzenteile

Gesteinsproben werden mit Hilfe einer Sodaschmelze aufgeschlossen, das Bor wird aus der Lösung als Methylester abgetrennt (J. Jakob 1952 und A. Volborth 1969) oder durch Perforation mit Methanol-Isopropyläther-Mischung (F. Pohl 1957) ausgezogen. Der Bor-Versorgungsgrad der Böden wird meist durch Extraktion mit siedendem Wasser (5 Min.) bestimmt (K.C. Berger 1945). Das Gesamtbor liefert meist kein brauchbares Mass. A. Stettbacher (1938) extrahierte das pflanzenverfügbare Bor durch halbstündiges Kochen mit 2%iger Kalilauge, A. Hasler (1942) durch 2-stündiges Schütteln mit reinem Wasser. Pflanzenteile können ohne Alkalizusatz verascht werden (H. Baron 1954). S. auch Seite 15.

### 2. Blutproben

#### a. Trockene Veraschung

Für die Aufbereitung von Blutproben gingen wir von der Arbeit von G. Gerloff (1968) aus. Gerloff hatte erkannt, dass CaO zum Veraschen am besten geeignet sei. Er trocknete bei 70° vor und veraschte 3 Stunden bei 550°C. Dann nahm er in Salzsäure auf und fotometrierte mit dem Kurkumin-Reagens.

Zum rationellen Arbeiten wägen wir die Blutproben, die zur Erhaltung der Homogenität mit einer gerinnungshemmenden Substanz versehen sein müssen, (Natriumcitrat oder Komplexon III) in kleine Quarzglas- oder Quarzgutgefässe mit Ausguss mit $Ca(OH)_2$-Suspension ein. Die Proben werden unter dem Infrarotbrenner vorgetrocknet und im Muffelofen bei 600° verascht. 1 1/2 h sind hinreichend und führen nicht zu Bor-Verlusten. Tabelle 12 orientiert über den Einfluss der Alkalisierung.

Tabelle 12

Bestimmungen von Bor nach Veraschung bei 600° mit Karminsäure

| Veraschungsmethode | System | Bor gegeben | Bor gefunden |
|---|---|---|---|
| Zusatz von 21 mg $Ca(OH)_2$ | Modellsg. | 5 µg | 5,3 µg |
| " " " " | " | 5 µg | 5,0 µg |
| " " " " | Blutprobe G. | 8,5 µg | 8,0 µg |
| " " " " | " | 8,5 µg | 9,0 µg |
| ohne Zusatz | Modellsg. | 10 µg | 0,4 µg |
| " " | " | 5 µg | 0,6 µg |
| " " | Blutprobe G. | 8,5 µg | 0,2 µg |
| " " | " | 8,5 µg | 0,7 µg |

Tabelle 12 zeigt, dass das Bor in Blutproben, - im Gegensatz zu Pflanzenmaterialien, - nur nach Alkalisierung der Proben quantitativ wiedergefunden werden kann (s. auch Seite 15). Der Rückstand wird mit Salzsäure übergossen, worin er sich auflöst. Diese Lösung wird mit dem Karminsäure-Reagens fotometriert. Kontrollversuche haben gezeigt, dass die im Blut vorkommenden Eisenmengen (0,5 mg Fe/g) die Bor-Messung nicht stören (s. Seite 56).

Da das Bor nicht vom Rückstand abgetrennt wird, ergibt sich eine einfache Bestimmungsmethode, die Varianz ist allerdings recht hoch.

Die nach dem Veraschen erhaltene salzsaure Lösung kann auch durch Alkalisieren mit starker Natronlauge vom Calcium und Eisen befreit werden. Ein Aliquot der klaren überstehenden Lösung wird wie üblich fotometriert. Tabelle 13 führt einige Mess- und Zusatzversuche auf:

Tabelle 13

Messung von Borgehalten in Modellösung mittels Karminsäurefotometrie nach Veraschung mit $Ca(OH)_2$-Suspension bei 600° und Ausfällung der Begleitsubstanzen mit Natronlauge

| µg Bor vorgelegt | µg Bor gefunden | % |
|---|---|---|
| 40,0 | 38,5 | 96 |
| 30,0 | 30,5 | 102 |
| 30,0 | 30,0 | 100 |
| 20,0 | 22 | 110 |
| 20,0 | 18,4 | 92 |
| 15,0 | 14,0 | 93 |
| 10,0 | 9,3 | 93 |
| 5,0 | 5,6 | 112 |
| 0,0 | 0,0 | - |
| 0,0 | 0,0 | - |
| 0,0 | 0,0 | - |

Versuche mit Zusätzen zu Blutproben

| Eingewogene Blutmenge | Bor in dieser Blutmenge | Zugesetzte Bormenge | Summe aus Einwaage u. Zusatz | Gefunden Bor | % |
|---|---|---|---|---|---|
| g | µg B | µg B | µg B | µg B | |
| 1,61 | 1,8 | 5,0 | 6,8 | 8,0 | 118 |
| 0,48 | 1,1 | 5,0 | 6,1 | 6,0 | 98 |
| 1,51 | 3,9 | 10,0 | 13,9 | 12,0 | 86 |

Die Uebereinstimmung von vorgelegten und gefundenen Bormengen ist brauchbar, der Blindwert ist offenbar sehr niedrig.

b. Trichloressigsäure-Fällung

Durch Ausfällung der Eiweissbestandteile durch Trichloressigsäure kann die Veraschung von Blutproben umgangen werden. Eine Blutmenge von 1 - 4 g wird in ein Zentrifugenglas eingewogen, mit Trichloressigsäure verrührt und zentrifugiert. Die klare überstehende Lösung enthält das Bor, welches wie üblich fotometriert werden kann (T. Konikowski 1965).

Tabelle 14 enthält ebenfalls Mess- und Zusatzversuche.

Tabelle 14

Messung von Borgehalten in Modellösungen mittels Karminsäure nach Versetzen der Probelösung mit Trichloressigsäure (Reine Borlösungen ergeben keine Fällung)

| µg Bor vorgelegt | µg Bor gefunden | % |
|---|---|---|
| 22,5 | 22,5 | 100 |
| 12,5 | 13,6 | 108 |
| 10,0 | 9,2 | 92 |
| 5,0 | 5,0 | 100 |
| 0,0 | 0,0 | - |
| 0,0 | 0,0 | - |
| 0,0 | 0,0 | - |
| 0,0 | 0,0 | - |
| 0,0 | 0,0 | - |

Versuche mit Zusätzen zu Blutproben

| Eingewogene Blutmenge | Bor in dieser Blutmenge | Zugesetze Bormenge | Summe aus Einwaage u. Zusatz | Gefunden Bor | % |
|---|---|---|---|---|---|
| g | µg B | µg B | µg B | µg B | |
| 1,0 | 1,2 | 5,0 | 6,2 | 6,0 | 97 |
| 2,0 | 2,8 | 7,5 | 10,3 | 11 | 106 |
| 1,0 | 2,5 | 20,0 | 22,5 | 23 | 102 |

Auch bei dieser Methode sind die Resultate recht präzise, und der Blindwert ist vernachlässigbar. Tabelle 15 vergleicht die Resultate von Blutanalysen, welche mit allen 3 Methoden durchgeführt worden sind. Die Blutproben stammten von Personen, welche teilweise borhaltiges Mineralwasser getrunken hatten.

Tabelle 15

Borgehalte von Blutproben. - Vergleich der 3 Methoden

| Angaben in ug/g Blutprobe | Veraschung ohne Abtrennung | Veraschung mit NaOH-Fällung | Trichloressigsäure-Abtrennung |
|---|---|---|---|
| A | 1,0 | 1,3 | 1,2 |
| B | 2,5 | 2,1 | 2,9 |
| C | 0,8 | 1,2 | 1,3 |
| D | 3,0 | 3,2 | 2,5 |
| E | 2,9 | 2,2 | 2,7 |
| F | 2,6 | 2,2 | 3,0 |
| G | 3,4 | 2,8 | 2,3 |

Alle 3 Methoden liefern Gehalte der gleichen Grössenordnung; die Varianzen sind relativ hoch.

3. Harnproben

Harnproben wurden vereinzelt mit den für Blut erprobten Methoden aufgearbeitet, meistens jedoch erfolgt die Borbestimmung nach nasser Mineralisation, wobei ebenfalls das Karminsäure-Reagens verwendet wird. Wir verfahren gemäss einer schriftlichen Auskunft von Prof. Dr. C. Job, Innsbruck. Die Harnprobe von 2 ml wird in einem Quarz-Reagensglas wie üblich (s. Seite 95) mit 2 Tropfen konzentrierter Salzsäure und mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Jetzt werden 2 - 3 Tropfen Perhydrol hinzugefügt. Durch Aufkochen wird die Probe farblos, wobei beim Weitererhitzen wieder eine leichte Gelbfärbung entstehen kann. Es werden noch einmal 1 - 2 Tropfen $H_2O_2$ zugesetzt, und beim Aufkochen wird das System endgültig farblos. Zur genauen Wiedererhaltung des gleichen Volumens kann das Reagensglas bei 12 ml eine Marke tragen, oder man wägt das Reagensglas vor und nach dem Erhitzen. Mit reinem Wasser wird korrigiert.

Nach dem Abkühlen wird die Karminsäure-$H_2SO_4$-Lösung zur Fotometrie zugegeben. Referenz- und Standardlösung brauchen nicht erhitzt zu werden. Die Methode wurde überprüft durch Modellversuche, Verarbeiten unterschiedlicher Harnmengen und durch Zusatzversuche. Tabelle 16 orientiert darüber.

Tabelle 16

Messung von Borgehalten nach Aufkochen mit Perhydrol

| Untersuchungsobjekt | Einmass | µg B gegeben | µg B gefunden | % |
|---|---|---|---|---|
| Eichlösung 1 µg B/ml | 2 ml | 2 | 2,6 | 130 |
| | 2 ml | 2 | 2,1 | 105 |
| Eichlösung 2,5 µg B/ml | 2 ml | 5 | 4,5 | 90 |
| | 2 ml | 5 | 4,8 | 96 |
| Eichlösung 5 µg B/ml | 2 ml | 10 | 9,0 | 90 |

Mess- und Zusatzversuche bei der 24-h-Harnprobe vom 10.3.71

| Abgemessene Harnmenge | Bor in dieser Harnmenge | Zugesetzte Bormenge | Summe aus Einmass u. Zusatz | Gefunden | % |
|---|---|---|---|---|---|
| ml | µg B | µg B | µg B | µg B | |
| 2 | - | 0 | - | 6,6 | |
| 2 | - | 0 | - | 5,9 | |
| 1 | - | 0 | - | 3,3 | |
| 1 | - | 0 | - | 3,5 | |
| | Mittelwert: 3,3 µg Bor/ml Harn | | | | |
| 1,5 | 4,9 | 1,2 | 6,1 | 5,7 | 94 |
| 1,0 | 3,3 | 1,0 | 4,3 | 4,3 | 100 |
| 0,5 | 1,7 | 1,5 | 3,2 | 3,2 | 100 |

Die Borbestimmung in Harnproben kann mit dieser nassen Mineralisation einfach und präzise durchgeführt werden. Zur weiteren Ueberprüfung wurde der gleiche Harn mit $Li_2CO_3$ oder $Ca(OH)_2$ alkalisiert und nach trockener Veraschung in Salzsäure aufgenommen und mit Karminsäure fotometriert. In einer weiteren Serie wurden die salzsauren Rückstände noch der Laugenfällung unterworfen, wie es bei den Blutproben gemacht worden war. (S. Seite 34).

Tabelle 17

Vergleich der Resultate von Borbestimmungen in Harnproben

| Methode | Anzahl Werte | Mittel der Resultate | Rel. Stand. abw. |
|---|---|---|---|
| Nasse Mineralisation mit $H_2O_2$ | 9 | 3,3 µg/g | 6 % |
| Trockene Veraschung nach Alkalisierung mit $Ca(OH)_2$ | 4 | 3,2 µg/g | 37 % |
| Trockene Veraschung n. Alk. m. $Ca(OH)_2$ und Laugenfällung | 3 | 3,7 µg/g | 30 % |

Tabelle 17 zeigt, dass sich die nasse Perhydrolveraschung durch eine geringe relative Standardabweichung auszeichnet, die beiden andern Methoden bestätigen im Mittel die gefundenen Resultate, ihre relative Standardabweichung ist aber höher. Die Perhydrolmethode kann deshalb für Harnproben als sehr empfehlenswert beurteilt werden.

## 4. Wässer

Der Begriff Wässer soll umfassen:

| | |
|---|---|
| a. Bor-reiche Wässer: | Rohsolen, Mutterlaugen |
| | Meerwasser |
| | Mineralwässer, meist natriumreich |
| b. Bor-arme Wässer: | Mineralwässer, meist calciumreich |
| | Grund- und Quellwässer |
| | Fluss- und Seewasser |

Bei einer Mineralwasseruntersuchung sind neben dem Borgehalt meistens auch Calcium, Magnesium, Natrium, Chlorid, Sulfat und Bikarbonat zu bestimmen. Aus diesen Zahlen kann ersehen werden, ob ein hoch- oder niedrig mineralisiertes Wasser vorliegt. In einem hochmineralisierten Wasser, erst recht bei überwiegendem Natriumgehalt, ist die Wahrscheinlichkeit gross, dass es sich um ein Bor-reiches Wasser handelt.

### a. Bor-reiche Wässer

Die gewählten kolorimetrischen Messmethoden eignen sich zur Bestimmung von 1 - 10 µg Bor in wässeriger Lösung; da aber in konzentrierter Schwefelsäure gearbeitet werden muss, können nur geringe Wassermengen, höchstens 2,5 ml, bei der Dianthrimid Methode zur Verwendung gelangen. Bei den meisten Wasserproben muss das Bor angereichert werden; viele können direkt zur Fotometrie eingemessen werden, einige Systeme muss man verdünnen.

Tabelle 18

Konzentrationsbereiche und Vorbehandlung

| mg $H_3BO_3$/lt | µg B/ml | Vorbehandlung |
|---|---|---|
| 0 - 5,7 | 0 - 1 | Anreicherung, s. Abschn. b. |
| 5,7 - 30 | 1 - 5 | keine; Direktmessung |
| ab 30 | ab 5 | Verdünnung |

### b. Bor-arme Wässer

Trinkwässer, Akratopegen und Mineralwässer mit Calcium als Hauptkation weisen tiefe Borgehalte auf. Derartige Proben verlangen eine Anreicherung des Bors, und man wird direkte Messungen nicht versuchen, sondern als Vorprobe 500ml Wasser verarbeiten. Auf Grund des gefun-

denen Gehaltes können nachher andere Wassermengen verarbeitet werden, eventuell ergibt sich, dass sogar mit direkten Methoden gemessen werden kann.

Zur Anreicherung des Bors beschränkten wir uns auf das Eindampfen der Wasserproben, da sich oft Abtrennungsoperationen, wie die Zerstörung des Nitrates, damit kombinieren lassen.

Der Eindampfrückstand kann selten ohne weitere Trennungsschritte der Fotometrie mit Karminsäure zugeführt werden. Diese Methode ohne Abtrennung des Bors von den Begleitsubstanzen ist nur bei Proben mit ganz geringem Nitrat- und Fluoridgehalt anwendbar (s. Seite 55): Die Wasserprobe darf nicht mehr als 0,2 mg $NO_3^-$ und 0,1 mg $F^-$ mitbringen.

Fast immer jedoch wird man das Bor aus dem Eindampfrückstand als Methylester abtrennen müssen.

a) Die Anreicherung zur Fotometrie ohne Abtrennung

O. Koch (1964) referiert die Vorschrift von D.L. Callicoat (1959). Wasserproben bis zu 200 ml werden mit 20 ml $Ca(OH)_2$-Suspension versetzt und in der Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird in Schwefelsäure aufgenommen und mit Karminsäure-Reagens versetzt. Die Eichproben und die Blindwerte werden gleich behandelt. Es ist vorteilhaft, das Eindampfen mit Portionen von nicht mehr als 50 ml Wasser durchzuführen, dann taucht nachher der ganze Rückstand in der Mischung von Schwefelsäure und Karminsäure-Reagens unter. Man lässt 1/4 h stehen, wobei der Rückstand vollständig in Lösung geht. Man fügt nach der Wartezeit die 10 ml Karminsäure-$H_2SO_4$-Lösung zu und leert in einen Plasticbecher um. Durch nochmaliges Hin- und Hergiessen wird das System gut durchgemischt, und es kann nach 1 1/2 h fotometriert werden. Lässt man die Proben aber über Nacht stehen, hellt sich die Farbe, - offenbar infolge der Wasseraufnahme der Schwefelsäure, - wieder auf.

Der Ersatz der Calciumhydroxidsuspension durch $Ba(OH)_2$ wurde ebenfalls versucht. Die Auflösung des Bariumhydroxid-haltigen Rückstandes vollzieht sich in der Schwefelsäure viel langsamer; die vorgelegten Bormengen waren trotzdem wieder gefunden worden.

Wir prüften, ob die teuren Platinschalen durch andere Gefässe ersetzt werden könnten. Tabelle 19 enthält Modellversuche mit verschiedenen Gefässen.

Tabelle 19

Der Einfluss der Gefässe beim Eindampfen
Gegeben: 5 µg Bor + 20 ml $Ca(OH)_2$-Suspension (8 g CaO/lt).

| Gefunden: | | | | |
|---|---|---|---|---|
| In Platinschalen | 5,1 | 4,8 | 5,3 µg Bor | 101 % |
| In Quarzschalen von 50 ml Inhalt | 4,1 | 4,0 | 4,3 µg Bor | 81 % |
| In Nickelschalen | 18 | 17 | 19 µg Bor | 360 % |
| In Polypropylenbechern | 4,8 | 5,2 | 5,0 µg Bor | 100 % |

Der Ersatz der Platinschalen durch solche aus Quarz ist nicht angebracht, vorgelegte Bormengen konnten nicht vollständig wiedergefunden werden, ausserdem dauert das Eindampfen viel länger. Ebensowenig sind Nickelschalen geeignet: Beim Aufnehmen des Rückstandes in der Schwefelsäure geht zu viel Nickel in Lösung, das mit der Karminsäure reagiert und durch Farbvertiefung zu hohe Borgehalte vortäuscht; dagegen kann ohne Nachteil mit Kunststoffbechern gearbeitet werden. Weitere Bemerkungen über störende Einflüsse von Fremdionen s. Seite 53.

β) Die Anreicherung zur Fotometrie mit nachfolgender Abtrennung

Bei geringen Borgehalten, namentlich in Trinkwässern, welche meistens auch Nitratgehalte von einigen Milligramm pro Liter aufweisen, ist die Verarbeitung grösserer Wassermengen sowie die Zerstörung des Nitrates notwendig. In diesen Fällen ist die anschliessende Abtrennung des Bors, - als Borsäure-Methylester durch Destillation, - unerlässlich.

Der Borgehalt aller von uns untersuchten Trink- und Mineralwässer liegt oberhalb 5 µg B/lt, es brauchten also nicht mehr als 1000 ml Wasser verarbeitet zu werden. Solche Mengen werden mit 20 ml Calciumhydroxidsuspension (8 g CaO/lt) versetzt und in einer 2 lt fassenden Quarzschale unter dem Oberflächenverdampfer zur Trockne verdampft. G.C. Gerloff (1968) zeigte, dass beim Veraschen von pflanzlichen Proben und Blutproben bei 600° keine Verluste auftreten. Die Temperatur steigt unter dem Oberflächenverdampfer auch nach Schluss des Eindampfens nach eigener Messung nicht über 305°, somit sind keine Borverluste zu befürchten. Vorgelegte Bormengen konnten, im Gegensatz zu den kleinen Quarzschalen (Tabelle 19) wieder gefunden werden, wie die Durcharbeitung von 3 Modellösungen gezeigt hat:

| Bor gegeben in 500 ml reinem Wasser, eingedampft und destilliert | Bor gefunden |
|---|---|
| 10,0 µg | 10,7; 9,8; 11,0 µg |

Kleinere Wasserproben können sehr bequem in der Platinschale auf dem Wasserbad eingetrocknet werden; wenn 100 ml Wasser genügen, werden diese vorher nicht eingedampft, sondern mit wenigen Tropfen starker Natronlauge im Kolben der Destillationsapparatur selbst eingeengt.

Zwei vergleichende Versuche haben gezeigt, dass beide Vorgehen das selbe Resultat ergeben (Tabelle 20).

Tabelle 20

Eindampfen des Trinkwassers von Basel

| Verwendete Menge | Vorgehen | µg B gefunden | µg B/lt |
|---|---|---|---|
| 100 ml | in 2 lt-Quarzschale eingedampft | 4,2 | 42 |
| 50 ml | im Destillationskolben eingedampft | 2,15 | 43 |

Massnahmen für die Zerstörung des Nitrates s. Seite 68.

Zum Herauslösen der Rückstände wurden zwei Säuren ausprobiert.

Tabelle 21

Bestimmung von Bor in Modellösung unter Aufnahme des Eindampfrückstandes mit verschiedenen Säuren

| µg Bor gegeben | µg Bor gefunden | verwendete Säure |
|---|---|---|
| 10,0 | 3,7 | 1:1 Schwefelsäure |
| 10,0 | 2,4 | " |
| 10,0 | 3,1 | 2,5-n Schwefelsäure |
| 10,0 | 4,8 | " |
| 10,0 | 10,7 | 5 % Salzsäure |
| 10,0 | 11,0 | " |
| 10,0 | 9,8 | " |

Mit Schwefelsäure 1 : 1, wie O. Gübeli (1948) gearbeitet hatte, ergeben sich starke Minuswerte, ebenso ist das bei der verdünnten Schwefelsäure der Fall. Salzsäure ist weit zuverlässiger. Am besten werden die noch warmen Quarzschalen mit 5 % Salzsäure aus einer Spritzflasche benetzt, worauf man den Inhalt in einen 150 ml-Becher spült und sofort mit Salzsäure nachwäscht.

Die Destillation

Die Originalliteratur von G.S. Spicer (1958) schreibt vor, dass vor der Destillation des Methylesters das Wasser aus der Probe entfernt werden muss. Spicer destilliert das $H_2O$ aus der mit Salzsäure schwach angesäuerten Wasserprobe ab. Dieses Vorgehen scheint uns, in Anbetracht

der Wasserdampfflüchtigkeit der Borsäure, unzweckmässig; wir ziehen es vor, das Destillationsgut alkalisch zu entwässern, zumal sich eben die Zerstörung des Nitrates mit Devardalegierung (s. Seite 68) gleichzeitig durchführen lässt. Wir neutralisieren die salzsaure Lösung des Rückstandes zuerst mit starker Natronlauge auf Methylrot, damit sind keine Borverluste zu befürchten, auch wenn bis zur Trockne verdampft wird; denn für die quantitative Veresterung der Borsäure sollte das Milieu möglichst wasserfrei sein.

Je nach dem Salzgehalt der Probe kann die Temperatur des Destillationsgutes bis auf 120° steigen. Kontrollmessungen haben gezeigt, dass die wässerigen Destillate kein Bor enthalten.

Spicer schlägt zur Destillation ebenfalls Perchlorsäure vor, davor soll aber gewarnt werden; wenn die methanolische Lösung zu rasch destilliert wird, kann es zur Explosion kommen. Modellversuche haben gezeigt, dass ohne Nachteil mit Salzsäure gearbeitet werden kann. Spicer empfiehlt, den Methylester aus konstantem Volumen abzudestillieren, d.h. das verdampfte Methanol laufend zu ersetzen. Beim Nachgeben des kalten Methanols aus dem Einlauftrichter beobachteten wir immer wieder Siedeverzüge, und wir prüften, ob das Bor durch Destillation einer einzigen Charge von etwa 70 ml quantitativ übergetrieben werden kann. 10 µg Bor wurden vorgelegt, und 3mal wurden daraus 70 ml Methanol abdestilliert, einzeln zur Trockne verdampft und fotometriert.

Tabelle 22 berichtet über zwei Versuchsserien.

Tabelle 22

Fraktionierte Destillation von vorgelegten Bor-Mengen

| | Destillat od. Fraktion Nr. | Destillationstemperatur | Gefundene Bormenge |
|---|---|---|---|
| 1. Versuch: | | | |
| gegeben 10 µg Bor | 1 | 70° | 9,5 µg |
| | 2 | 80° | 0,25 µg |
| | 3 | 95° | 0,28 µg |
| | | | 10,03 µg |
| 2. Versuch: | | | |
| gegeben 10 µg Bor | 1 | 70° | 9,6 µg |
| | 2 | 80° | 0,0 µg |
| | 3 | 90° | 0,28 µg |
| | | | 9,88 µg |

Das Abdestillieren einer einzigen Methanolcharge bringt also fast das gesamte Bor, die nachfolgenden Mengen liegen in der Messungenauigkeit.

Die Destillationsmethode wurde auch an einem Mineralwasser überprüft. Sein Borgehalt lag so hoch, dass die fotometrische Bor-Messung ohne Anreicherung möglich war, das Wasser konnte sogar noch verdünnt werden.

Tabelle 23

Vergleich der Borgehalte der Mineralquelle Passugg Fortunatus, erhalten mit verschiedenen Messmethoden. Passugg Fortunatus weist eine Gesamtmineralisation von 9,3 g/lt auf.

| Messmethode | Resultat mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|
| 1 ml des Mineralwassers mit konz. Salzsäure auf Methylrot angesäuert und mit 70 ml Methanol destilliert. Das Destillat wird zur Trockne verdampft und fotometriert mit Dianthrimid-Reagens | 37 |
| 100 ml des Mineralwassers alkalisch ohne Devarda-Legierung im Destillationskolben eingedampft, wie oben angesäuert und destilliert. Das Destillat wird eingedampft, und der Rückstand mit reinem Wasser in ein 100-ml-Kölbchen gespült. | |
| 1 ml davon wird fotometriert | 38 |
| 2 ml davon werden fotometriert | 37 |
| Durchschnitt aller Werte, Direktmessungen mit berücksichtigt | 38 |

Die Uebereinstimmung zeigt, dass die Bordestillation funktioniert und auch durch hohe Salzrückstände, wie sie in Versuch 4 vorkommen, nicht beeinträchtigt wird.

Die Verarbeitung der Destillate

Spicer schrieb vor, das Methanol-Destillat in 10 ml einer Lösung von 10 ml Glycerin in 1 lt 0,1-n-Natronlauge aufzufangen, die mit Thymolblau gefärbt ist. Nachher soll das Methanol auf dem Wasserbad eingedampft werden. Während Spicer den Eindampfrückstand mit Kurkumin auf Bor untersuchte, nahmen wir für die Fotometrie meistens das Dianthrimid-Reagens. Das Thymolblau stört die Bor-Messung, sein Zusatz ist aber auch nicht notwendig; bei der Methylester-Destillation

wird durch mitgegangenes HCl nur etwa 1 Drittel der vorgelegten Natronlauge aufgebraucht.

Vergleichsmessungen haben gezeigt, dass die geringe Menge Glycerin, die der Vorlage zugesetzt wird, das Bor beim Eindampfen zurückbehält und die Fotometrie nicht beeinflusst. Wir versuchten ferner, ob ein Aliquot des methanolischen Destillates direkt zur Fotometrie genommen werden kann.

Tabelle 24

Fotometrie von Bor in methanolischer, statt wässeriger Lösung (Dianthrimid-Reagens).

| µg Bor gegeben in Methanol | µg Bor gefunden |
|---|---|
| 2,5 | 1,3 |
| 5,0 | 3,0 |
| 10,0 | 7,3 |

Diese Kontrollversuche zeigen, dass die Fotometrie durch das Methanol gestört wird; es muss also vor der Messung entfernt werden, eine Abkürzung des Verfahrens ist nicht möglich.

Bei jeder Bestimmungsserie wurden in einem Plasticbecher 10 ml Glycerin-Natronlauge als Referenzlösung für die Fotometrie sowie 3 oder 4 Eichproben von 5 bis 20 µg Bor ebenfalls mit 10 ml Glycerin-Natronlauge-Lösung zusammen mit den Methanol-Destillaten auf dem Wasserbad eingedampft. Die Destillate werden zur Zeitersparnis in der Platinschale eingedunstet. Alle Rückstände werden mit 2,5 ml reinem Wasser und 17,5 ml Dianthrimid-Reagens übergossen. Die Lösungen in den Platinschalen werden in Plasticbecher umgeleert, sie sind dann leichter zu handhaben. (Ausführliche Vorschrift s. Seite 99).

## C. Die Genauigkeit und Reinheit der Masslösungen und Chemikalien

### 1. Die Eichlösungen und ihre Ueberprüfung

Die Stichhaltigkeit einer Forbestimmung setzt eine richtige Eichlösung voraus. Es wurden 4 verschiedene Eichlösungen hergestellt, die alle im Rahmen der Messgenauigkeit miteinander übereinstimmten. Um den Wägefehler klein zu halten, wurden Lösungen mit 100 µg B/ml = 100 mg B/lt hergestellt. Dazu gingen wir von der käuflichen Orthoborsäure MERCK Nr. 165 aus. Sie wurde einige Tage im Vakuum über $P_2O_5$ aufbewahrt. Dabei zeigte sich keine Gewichtsabnahme, das Produkt war also praktisch ohne Feuchtigkeit.

Die Kontrolle durch Titration ergab befriedigende Resultate. 3 Portionen Borsäure wurden eingewogen, in Wasser aufgenommen und mit 5 g Mannit versetzt. Mit 0,1-n NaOH wurde auf Phenolphtalein titriert.

Tabelle 25

Titration von $H_3BO_3$

| Angaben in mg $H_3BO_3$ eingewogen | $H_3BO_3$ gefunden | % |
|---|---|---|
| 100,0 | 100,8 | 100,8 |
| 242,6 | 245,3 | 101,1 |
| 344,4 | 345,5 | 100,3 |

Die Uebereinstimmung besteht. Anders verhält es sich beim Glühen der Borsäure.

Tabelle 26

Ueberführen von $H_3BO_3$ in $B_2O_3$ durch Glühen

| $H_3BO_3$ eingewogen mg | $B_2O_3$ Auswaage mg | Umrechnung in $H_3BO_3$ mg | % $H_3BO_3$ gefunden |
|---|---|---|---|
| 7491,7 | 4064,3 | 7207,1 | 96,2 |
| 3173,4 | 1717,4 | 3045,1 | 95,9 |
| 1277,8 | 593,4 | 1234,9 | 96,6 |
| 2277,9 | 1230,7 | 2191,9 | 96,2 |

Bei der Reaktion $2\ H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3 + 3\ H_2O$ reisst das verdampfende Wasser einen wägbaren Teil der ja wasserdampfflüchtigen Borsäure mit, er beträgt etwa 5 %.

Wir bereiteten folgende Eichlösungen:

- Durch Einwägen von Bortrioxid, das durch Glühen von Borsäure erhalten worden war.
- Durch Einwägen von käuflicher Borsäure.
- Durch Einwägen von käuflichem wasserfreiem $Na_2B_4O_7$ (Natriumtetraborat)
- Durch Einwägen von käuflichem wasserhaltigem $NaBO_2$ (Natriummetaborat)

Die beiden letztgenannten Lösungen konnten ausserdem mit TITRISOL-Salzsäure, also unabhängig von unserer Waage, auf den Borgehalt geprüft werden (H. Lux 1967 und Seite 22).

Tabelle 27

Vergleich verschiedener Borlösungen untereinander

Bezugssubstanz: Borlösung, 100 µg Bor/ml, hergestellt durch Einwägen von 321,8 mg Bortrioxid, das durch Glühen von Borsäure erhalten worden war.

| Borlösung | Hergestellt durch | Messmethode | µg B/ml |
|---|---|---|---|
| 100 µg/ml | Einwägen von $H_3BO_3$ MERCK | Mannit-Titration | 100, 99, 99 |
| 5 µg/ml | $H_3BO_3$-Lösung 1 : 20 verdünnt | Karminsäure-Fotometrie | 4,9 5,2 |
| 100 µg/ml | Einwägen von $Na_2B_4O_7$ | Mannit-Titr. | 100, 100 |
| dieselbe | dieselbe | Verdrängungstitration | 99, 100 |
| dieselbe | $Na_2B_4O_7$-Lösung, 1 : 20 verdünnt | Karminsäurefotometrie | 4,9 5,2 |
| 1 µg/ml | Einwägen von $Na_2B_4O_7$ | Mannit-Titr. | 1,0 |
| dieselbe | dieselbe | Verdrängungstitration | 1,1 |
| dieselbe | dieselbe | Karminsäurefotometrie | 0,9, 1,0, 1,0 |
| 100 µg/ml | Einwägen von $NaBO_2 . 4 H_2O$ | Mannit-Titr. | 100, 100 |
| | | Verdrängungstitration | 100, 100 |
| 5 µg/ml | $NaBO_2$-Lösung 1 : 20 verdünnt | Karminsäurefotometrie | 5,0, 5,2 |

Es kann also angenommen werden, dass unsere Borlösungen "absolut" richtig sind. Ein Vergleich einiger unserer Resultate mit denjenigen anderer Autoren zeigt, dass die Uebereinstimmung der Grössenordnungen (Tabelle 54, Seite 87) gewährleistet ist.

2. Die Reinheit der Chemikalien

Die für die Borbestimmung verwendeten Chemikalien können, je nach Verwendungszweck, in zwei Gruppen eingeteilt werden. Eine Gruppe würden wir als die "relativen" Chemikalien bezeichnen, es handelt sich um alle Stoffe, die für die fotometrische Bormessung nötig sind. Diese Substanzen sind auch in allen Eichlösungen, und, was besonders wichtig ist, auch in der Referenzlösung enthalten. Sie werden zur Sicherheit und besseren Reproduzierbarkeit gleichwohl in analysenreiner Qualität verwendet. Allfällige geringe Borgehalte dürften bei der Fotometrie gegen die gleich behandelte Referenzlösung kompensiert werden.

a. Die "relativen" Chemikalien

Zu den "relativen" Reagentien gehören:

- 1,1'-Dianthrimid
- Karminsäure
- Chinalizarin — zur Fotometrie
- Schwefelsäure 96 %
- Salzsäure 37 %

- Calciumhydroxid-Suspension — zur Anreicherung und Fotometrie mit Karminsäure
- Glycerin-Natronlauge-Mischung — zum Eindampfen der methanolischen Destillate und Vergleichslösungen

Die gewählten Bor-Reagentien wurden in analysenreiner Qualität verwendet und ohne weitere Reinigung in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst. Verschiedene Lieferungen der Firma MERCK ergaben gleiche Exstinktionswerte pro µg Bor, und das Lambert-Beer-Gesetz war erfüllt.

Schwefelsäuren verschiedener Herkunft wurden miteinander verglichen. Wir wählten die Karminsäure-Methode, bei der zur Wasserprobe von 2 ml zuerst 2 Tropfen Salzsäure, 10 ml konzentrierte reine Schwefelsäure und erst nach dem Abkühlen 10 ml Karminsäure-Reagens in Schwefelsäure MERCK aufgelöst zugesetzt wird. Die Schwefelsäuren konnten auf diese Weise bequem variiert werden. Die Probe, mit Schwefelsäure von MERCK, diente als Bezugssubstanz. Tabelle 28 enthält die Ablesungen bei verschiedenen Schwefelsäure-Qualitäten.

Tabelle 28

Variation der Schwefelsäuren

| $H_2SO_4$-Qualität | µg Bor/ml | | | µg Bor/20 ml Mittelwerte |
|---|---|---|---|---|
| MERCK Suprapur | 0,00 | 0,02 | 0,04 | 0,4 |
| Fluka p.A. | 0,00 | 0,02 | 0,02 | 0,3 |
| pH.H.V. | 0,04 | 0,02 | 0,03 | 0,6 |
| Technisch | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 1,2 |

Alle Schwefelsäure-Qualitäten ausser der technischen enthalten sehr geringe Bormengen. Die beobachteten Ablesungen liegen an und unter der Nachweisgrenze der Karminsäure-Fotometrie (s. Seite 83). Die Schwefelsäure technischer Qualität fällt schon durch ihre Eigenfarbe auf, ihr Borgehalt ist etwas höher. (Bereitet man jedoch auch die Referenzlösung und Karminsäurelösung aus technischer Schwefelsäure, ist die Fotometrie von Bor möglich, wenn auch mit geringerer Empfindlichkeit).

Ferner zeigte ein absoluter Versuch, dass der Borgehalt der Schwefelsäure und der Natronlauge sehr tief liegen muss. 15 g konz. Schwefelsäure MERCK 731 wurden im Destillationskolben der Quarzapparatur langsam mit 12 g Natriumhydroxid MERCK Nr. 6498 neutralisiert, das Wasser abgedampft und das gesamte Natriumsulfat mit Methylalkohol erhitzt. Im Destillat wurden 1,2 µg Bor gefunden. Damit wird die Schwefelsäure nicht mehr als 0,08 µg Bor, und die Natronlauge nicht mehr als 0,1 µg Bor pro Gramm enthalten.(Zusatzversuch: Von 10 µg Bor, das zu 15 g und 12 g NaOH zugesetzt worden war, konnten auf die beschriebene Weise 9,5 µg wieder gefunden werden).

Die Borgehalte der $Ca(OH)_2$-Suspension und des Glycerins liegen in der Grössenordnung von 1 µg Bor pro Gramm (s. Tabelle 29).

Wesentlich für die Fotometrie ist, dass das reine Wasser (Ionentauscherwasser), das zur Herstellung der Referenzlösung dient, keinen messbaren Borgehalt aufweist.

Im Ionentauscherwasser unseres Laboratoriums wurde (aus zwei Messungen) folgender Borgehalt gefunden (für diese Analyse waren 2 und 6 Liter Wasser eingedampft worden):

| | |
|---|---|
| pro 1000 ml | 2,5 µg B (0,014 mg $H_3BO_3$) |
| daraus folgt: | |
| pro 2 ml (Chinalizarin-Methode) | 0,005 µg B |
| pro 2 ml (Karminsäure-Methode) | 0,005 µg B |
| pro 2,5 ml (Dianthrimid-Methode) | 0,006 µg B |

Diese Borgehalte liegen 2 - 3 Zehnerpotenzen unter den auf Seite 83 abgeleiteten Nachweisgrenzen der Methoden und sind somit zu vernachlässigen, sie beeinflussen die Fotometrie nicht.

b. Die "absoluten" Chemikalien

Zur Anreicherung mit nachfolgender Abtrennung, wie sie für die Bestimmung kleiner Borgehalte neben z.B. hohen Nitratkonzentrationen, notwendig ist, müssen der Untersuchungssubstanz eine Anzahl weiterer Stoffe zugesetzt werden, deren Bor sich zu demjenigen der Probesubstanz addiert und von keiner Referenzlösung kompensiert wird.

Zu den "absoluten" Reagenzien gehören:

- Calciumhydroxidsuspension (zum Eindampfen)
- Salzsäure (zum Herauslösen des Rückstandes)
- Natronlauge (zum Alkalisieren der Lösung)
- Devarda-Legierung (zur Nitrat-Reduktion)
- Methanol (zur Veresterung der Borsäure)
- Methylrot-Lösung (tropfenweise als Indikator)

Diese Substanzen werden in analysenreiner Qualität benötigt; das Calciumoxid zur Bereitung der Calciumhydroxidsuspension wird durch Glühen von $CaCO_3$ p.A. bei $1000^{\circ}$ erhalten. Als Methanol zur Destillation erwies sich die Qualität "purum" als hinreichend rein, s. Seite 42, (Tabelle 22), sowie die nachstehende Tabelle 29, in der die Borgehalte von Calciumoxid, Natronlauge, Salzsäure und Devardalegierung sowie Methanol aufgeführt sind.

Tabelle 29

Borgehalte von Chemikalien

| Substanz | Borgehalt pro g | Verwendet pro 1 Analyse | eingebrachte Bormenge |
|---|---|---|---|
| Calciumoxid | 1,25 µg | 160 mg | 0,20 µg |
| Natriumhydroxid + Salzsäure, zusamm. | 0,2 µg | 3 g | 0,60 µg |
| Devarda-Legierung | 0,65 µg | 200 mg | 0,13 µg |
| Methanol reinst | 0,004 µg ) | | |
| Methanol rein | 0,004 µg ) | 70 g | 0,28 µg |
| Methanol p.A. MERCK | 0,004 µg ) | | |
| | | Summe | 1,21 µg |

Durch die notwendigen Hilfsstoffe werden bei der Destillation unvermeidliche Borspuren von 1,2 µg eingebracht. Dieser Wert kann bestätigt werden, indem man die Destillation unter Verwendung aller aufgezählten Reagenzien in der sonst üblichen Menge leer ablaufen lässt. Aus 40 der im Laufe der Arbeit gesammelten Leerbestimmungen ergab sich ein Blindwert, der sich um $1,3 \pm 0,6$ µg Bor pro Analyse bewegt. Man wird deshalb die Wassereinwaage nach einem Vorversuch so gross wählen, dass 8 bis 10 µg Bor zur Messung gelangen, dann fällt der Blindwert nicht mehr ins Gewicht.

## D. Fehlermöglichkeiten

### 1. Das Verhalten des Bors beim Stehen von wässerigen Lösungen

Es gibt Substanzen, die bei längerem Stehen der wässerigen Lösung präzipitieren und weitere Ionen mitfällen. So reisst ausfallendes $CaCO_3$ Fluoridspuren mit sich; Arsen und Vanadium werden vom ausflockenden Eisenhydroxid quantitativ adsorbiert (Spurenfängermethoden). Das Verhalten der Borsäure beim Ablauf solcher Reaktionen musste im besonderen untersucht werden; daneben wurden auch einzelne Wasserproben längere Zeit gelagert und wiederholt analysiert. Tabelle 30 enthält einige Angaben über Versuche zur Bor-Mitfällung und Lagerversuche.

Tabelle 30

Mitfällbarkeit und Haltbarkeit von gelöstem Bor

| Wasserprobe | Borgehalt am Anfang mg $H_3BO_3$ pro Liter | Zeitraum des Lagerns | Borgehalt nachher mg $H_3BO_3$ pro Liter | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Modellösung mit 20 mg $Fe^+$, 1200 mg $CaCl_2$/lt; mit $Na_2CO_3$ auf pH 9 gebracht | 57 | 12 h | 57 | Das Fe ist als Hydroxid, das Ca als Karbonat ausgefallen. |
| Modellösung mit 20 mg NaF und 2000 mg $CaCl_2$/lt; mit $Na_2CO_3$ auf pH 9, 5 gebracht | 57 | 12 h | 57 | Das Ca ist als Karbonat ausgefallen, der Fluorgehalt ist auf 13 mg NaF gesunken |
| Gipsquelle | 1, 34 | 4 Monate | 1, 31 | |
| Rohsole Rheinfelden | 12, 4 | 11 Monate | 12, 1 | |
| Rohsole Schweizerhalle | 29, 6 | 11 Monate | 28, 1 | |
| Kochsalzquelle | 8, 3 | 6 Monate | 7, 5 | |
| Kochsalzquelle | 6, 2 | 14 Monate | 6, 6 | |
| Bündner Säuerling, angesäuerte Probe | 680 | 7 Monate | 690 | |
| Bündner Säuerling, alkalisierte Probe | 680 | 7 Monate | 690 | |
| Eichlösung | 570 | 3 Jahre | 570 | keine Boraufnahme aus Gefässmaterial |

Alle Veränderungen bewegen sich nur im Rahmen der Messungenauigkeit, mit Bor-Mitfällungen, Adsorptionen oder Verflüchtigungen braucht kaum gerechnet zu werden. Diese Schlüsse ergeben sich auch aus der Trichloressigsäure- und Natronlauge-Behandlung von Blutproben (s. Seite 34 ff.). Ob die Probe unverändert oder mit Säure- oder Alkalizusatz aufbewahrt wird, ist ebenfalls ohne Einfluss (Bündner-Säuerlinge als Beispiel).

## 2. Die Aufnahme von Bor aus Gefässen und Geräten

In den Publikationen über Bestimmung von Borspuren findet man stellenweise Angaben über das Gefässmaterial. A. Stettbacher (1938) schrieb, dass borhaltiges Geräteglas nur von alkalischen Medien angegriffen werde. H. Baron (1954) nahm für die Farbreaktionen in konzentrierter Schwefelsäure (Dianthrimid-Reagens) Jenaer-Steilbrustflaschen. G.H. Ellis (1949) empfiehlt für diesen Zweck die Verwendung von bor-armem Glas, die Qualität Corning, alkali-fest oder Kimble-Glas sei genügend. Andere Autoren raten zur Verwendung von Quarzgefässen oder Polyaethylen-Ware.

Tabelle 31 beinhaltet Angaben aus der chemisch-technischen Literatur über Borgehalte in Gefässmaterialien; daneben steht, zu welchen Zwecken die besagten Materialien in dieser Arbeit verwendet worden sind.

Tabelle 31

Borgehalte von Gefässmaterialien

| Material | Borgehalt | In dieser Arbeit verwendet für |
|---|---|---|
| Platin | kein Bor 99,95% Reinheit | Eindampfen von Wasserproben und Destillation |
| Quarzglas | < 0,5 mg B/kg | Destillationsapparatur |
| Quarzgut | < 0,5 mg B/kg | Eindampfen von grösseren Wasserproben |
| Pyrexglas | 11,4 % $B_2O_3$ | nur zum Anrühren von neutralen und sauren Lösungen |
| Jenaer Geräteglas | 4,6 % $B_2O_3$ | nicht verwendet |
| Flaschenglas | kein Bor | nicht verwendet |
| Polyaethylen | 1 µg B/g | verwendet zum Aufbewahren von Lösungen und Wasserproben, Aufnahme gering |
| Polypropylen | 2,2 µg B/g | verwendet für die kolorimetrischen Messungen |

Zur Ermittlung der Borgehalte der Kunststoffmaterialien wurden je etwa 20 g Material von einer 5-lt-Polyaethylenflasche und von einem Polypropylenbecher von 150 ml (Nr. 22 von Semadeni, Bern) mit $Ca(OH)_2$-Suspension verascht. Die Rückstände wurden in Salzsäure 1 : 1 aufgenommen und ein Aliquot mit Karminsäure fotometriert. Das Material

des Bechers enthielt 2,2 µg B pro g (2 Versuche), das Material der Flasche 1 µg B pro g (3 Versuche). Eine 5-lt-Flasche wiegt 200 g, und es könnten bei vollständiger Auslaugung 200 µg/5 lt oder 40 µg B/lt in die Wasserprobe gelangen. Ionentauscherwasser zeigte nach 7 Monaten Stehen in einer solchen Flasche jedoch keine nachweisbaren Bormengen. Ebenso blieb eine Borlösung von 100 µg B/ml (als $H_3BO_3$) während 3 Jahren konstant und stimmte genau mit einer frisch zubereiteten Lösung überein. Sie war in einer 1-lt-Flasche aus Weichpolyaethylen aufbewahrt worden.

Zur Fotometrie des Bors wurden die geprüften Polypropylen-Becher verwendet. Es kommen dabei nur 4 g Material mit der Schwefelsäure in Berührung. Bei vollständiger Auslaugung des Bors aus dem Gefässmaterial würden höchstens 9 µg Bor in die Lösung eingebracht, es waren aber nie Anzeichen einer Korrosion zu sehen; bei längerem Gebrauch erfuhren die Becher erst eine bräunliche Verfärbung. Die Messungen der Lichtabsorption sind immer Relativmessungen, d.h. die Probelösung wird gegen die Blind- oder Referenzlösung gemessen. Alle Lösungen werden genau gleich lang erhitzt (Dianthrimid-Methode) und stehen gelassen. Damit heben sich allfällig eingeschleppte Bormengen wieder auf.

Auf Seite 49 ist ein mittlerer Borwert von 1,3 µg Bor für die Destillationsmethode angegeben worden, vorher wurde abgeleitet, dass die Reagenzien 1,2 µg Bor mitbringen: aus den Gefässmaterialien kommen also nur 0,1 µg Bor in das Untersuchungsgut.

3. Störungen der Boranalysen und deren Elimination

a. Feststellung störender Einflüsse

Für die Beurteilung der Zuverlässigkeit einer Borbestimmungsmethode hat man sich über alle Substanzen zu orientieren, welche die Farbreaktionen des Bors mit den gewählten Reagenzien beeinflussen könnten. Es handelt sich dabei um anorganische Stoffe, die beim Veraschen von biologischen Objekten in grösseren Mengen hinterbleiben können, z.B. Eisen aus Blutproben oder Calcium, Natrium, Sulfat, Karbonat aus Wasserproben. Der Analytiker hat sich zu vergewissern, dass die Bormessung auch in Systemen, die neben Bor noch weitere gelöste Komponenten enthalten, - seien sie dissoziiert oder undissoziiert, - ungestört verläuft. Wir überprüften folgende 4 Möglichkeiten:

α) Modellversuche
β) Die Verwendung unterschiedlicher Wassermengen
γ) Zusatzversuche
δ) Den Vergleich der Spektren

a) Modellversuche

Es muss durch sog. Modellversuche abgeklärt werden, ob die Bormessung mittels Titrimetrie oder Fotometrie durch Wasserbestandteile nicht beeinträchtigt wird. Man stellt sich deshalb Bor-haltige Lösungen der in verschiedenen Mineralwassersorten überwiegenden Ionen her. Man prüft nach, ob die vorgegebenen Bor-Mengen wiedergefunden werden können, d.h. ob die beobachteten Absorptionswerte mit denjenigen der reinen Borlösung übereinstimmen.

Kolorimetrische Reaktionen

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Bor-Reaktionen durch oxydierende Ionen wie Nitrat, Chromat, Chlorat, Bromat u.ä gestört werden, ebenso durch Fluorid und Eisen.

F. Langmyhr (1961) untersuchte den Einfluss einer grossen Menge von Ionen auf die Dianthrimid-Reaktion und erkannte, dass Fluorid und Nitrat von Einfluss sind. Vollblutproben enthalten etwa 0,5 mg Eisen pro g, in Mineralwässern ist mitunter mit wesentlichen Fluoridmengen, in Trinkwässern und einigen Mineralwässern mit einem hohen Nitratgehalt, und in den meisten Mineralwässern mit viel Calcium, Natrium, Sulfat und Karbonat zu rechnen; dagegen sind die übrigen oxydierenden Ionen nicht zu erwarten. Bis jetzt wurden in den uns bekannten Analysenberichten keine solche Ionen angetroffen, in Abwässern wäre allenfalls mit ihrem Auftreten zu rechnen.

Wenn grössere Wassermengen eingedampft und ohne Abtrennung der Fotometrie unterworfen werden, können auch die Störelemente eine Anreicherung erfahren. Die Karminsäure hat sich für die Fotometrie am besten bewährt, sie ist am wenigsten störanfällig. Deshalb wurden die Eindampfrückstände grösserer Wassermengen nur mit diesem Reagens fotometriert. Wir prüften zuerst, welche Wasserbestandteile von der Karminsäure-Reaktion in grösserer Menge ertragen werden. Damit dürften sie in der ca. 100mal kleineren Konzentration erst recht keinen Einfluss haben, auch nicht auf die anderen beiden Reagenzien, Dianthrimid und Chinalizarin. Sie werden für weitere Prüfungen nicht mehr berücksichtigt.

Wir setzten den Fall, es liege eine Calciumsulfat (Gips-), Calciumkarbonat (Kalk-), Eisensulfat-, Natriumsulfat (Glaubersalz-), Natriumbicarbonat (Natron-) und Fluorquelle vor, ebenso wurde eine Natriumnitratlösung bereitet, da das Nitrat als Störfaktor wichtig ist. Dabei wurde vorausgesetzt, alle Lösungen enthielten 15 µg Bor pro Liter. Zur Messung sollten etwa 3 µg gelangen, darin müssen 200 ml, d.h. 1/5 lt, eingedampft werden.

Tabelle 32

Auffinden von gegebenen Bormengen in Modellösungen, welche extrem mineralisierte Wässer darstellen.

Eindampfen mit 20 ml $Ca(OH)_2$-Suspension (8 g CaO/lt) und Fotometrie ohne Abtrennung mit Karminsäure.

| Modellösung | Gehalte pro lt | Gehalte pro 200 ml | µg Bor gegeben | µg Bor gefunden | Mittelwert |
|---|---|---|---|---|---|
| Calciumsulfat | | | | | |
| $CaSO_4$ | 2000 mg | 400 mg | 3 | 3,4 | |
| dasselbe | 2000 mg | 400 mg | 3 | 3,0 | 3,1 |
| dasselbe | 2000 mg | 400 mg | 3 | 2,9 | |
| Calciumhydrogen- | 800 mg | 160 mg | 3 | 3,1 | |
| karbonat $Ca(HCO_3)_2$ | 800 mg | 160 mg | 3 | 3,0 | 3,0 |
| dasselbe | 800 mg | 160 mg | 3 | 2,8 | |
| Natriumsulfat | 2000 mg | 400 mg | 3 | 3,2 | |
| $Na_2SO_4$ | 2000 mg | 400 mg | 3 | 2,8 | 3,1 |
| dasselbe | 2000 mg | 400 mg | 3 | 3,3 | |
| Natriumbikarbonat | 5000 mg | 1000 mg | 3 | 3,1 | |
| $NaHCO_3$ | 5000 mg | 1000 mg | 3 | 3,3 | 3,1 |
| dasselbe | 5000 mg | 1000 mg | 3 | 2,9 | |

Es zeigt sich, dass die in grösserer Menge auftretenden Ionen, wie $Ca^{2+}$, $SO_4^{2-}$, $HCO_3^-$, $Na^+$, die Borbestimmung nicht beeinflussen. Demgegenüber geben wir in Tabelle 33 die Werte, die sich bei Gegenwart störender Bestandteile ergaben.

Tabelle 33

Auffinden von gegebenen Bormengen neben grösseren Eisen-, Fluorid- und Nitratmengen.

Eindampfen mit 20 ml $Ca(OH)_2$-Suspension (8 g CaO/lt) und Fotometrie ohne Abtrennung mit Karminsäure.

| Modellösung | Gehalte pro Liter | Gehalte pro 200 ml | µg Bor gegeben | µg Bor gefunden |
|---|---|---|---|---|
| Eisen (als $FeCl_3$) | 20 mg | 4 mg | 3 | 3,9 |
| $Fe^{3+}$ | 40 mg | 8 mg | 3 | 4,7 |
| | 80 mg | 16 mg | 3 | unmessbar |
| Fluorid, (als NaF) | 2 mg | 0,4 mg | 3 | 2,3 |
| $F^-$ | 2 mg | 0,4 mg | 3 | 2,5 |
| | 2 mg | 0,4 mg | 3 | 2,5 |
| Nitrat (als $NaNO_3$)$NO_3^-$ | 20 mg | 4 mg | 3 | Farbaufhellung nicht messbar |

Eisen stört schon bei 4 mg, Fluorid bei 0,4 mg, und Nitrat bei 4 mg.

Von Interesse ist nun, welche Mengen Eisen, Fluorid und Nitrat von der Karminsäure-Fotometrie ohne Fehlresultat ertragen werden. Tabelle 34 enthält die Messwerte von entsprechenden Probelösungen.

Tabelle 34

Die Fotometrie von Bor mit der Karminsäure $Ca(OH)_2$-Methode in Gegenwart von Eisen, Fluorid und Nitrat - Versuch 3-fach ausgeführt.

| Gegebene Bormenge µg B in 200 ml | Zusatz zu 200 ml | Gefundene Bormenge µg B | | |
|---|---|---|---|---|
| 5,0 | ohne Zusatz | 5,0 | 5,0 | 5,3 |
| 10,0 | ohne Zusatz | 10,0 | 9,8 | 10,2 |
| 5,0 | 0,25 mg Fe | 4,9 | 5,0 | 5,1 |
| 5,0 | 0,5 mg Fe | 5,2 | 5,1 | 4,8 |
| 5,0 | 1,0 mg Fe | 5,1 | 5,3 | 4,8 |
| 5,0 | 2,0 mg Fe | 4,8 | 4,9 | 5,0 |
| 5,0 | 4,0 mg Fe | 6,5 | 6,7 | 7,0 |
| 5,0 | 0,1 mg $F^-$ | 4,7 | 5,1 | 4,9 |
| 5,0 | 0,2 mg $F^-$ | 4,5 | 4,1 | 4,2 |
| 5,0 | 0,4 mg $F^-$ | 4,0 | 3,9 | 3,8 |
| 5,0 | 0,8 mg $F^-$ | 3,8 | 3,7 | 3,6 |
| 5,0 | 0,10 mg $NO_3^-$ | 4,7 | 5,1 | 5,3 |
| 5,0 | 0,20 mg $NO_3^-$ | 4,5 | 5,3 | 5,3 |
| 5,0 | 0,40 mg $NO_3^-$ | 4,0 | 2,5 | 3,4 |
| 5,0 | 0,80 mg $NO_3^-$ | 3,4 | 3,9 | 3,5 |

Tabelle 34 zeigt, dass die Probe bis 2 mg Eisen enthalten darf; die erlaubte Fluorid- und Nitratmenge ist dagegen viel geringer. Es können nur 0,1 mg $F^-$ und 0,2 mg $NO_3^-$ zugegen sein, wenn keine Störung eintreten soll.

Wenn also von einer Wasserprobe infolge extrem niedrigem Borgehalt 200 ml verarbeitet werden müssen, kann sie pro Liter höchstens 10 mg Fe, 0,5 mg $F^-$ und 1 mg $NO_3^-$ enthalten. Die aufgezeigte Nitratgrenze wird von den meisten Trinkwässern und vielen Mineralwässern überschritten.

Bei den übrigen Methoden, Dianthrimid, Karminsäure ohne Anreicherung und Chinalizarin, werden nur 2,5 und 2 ml Wasser zur Fotometrie eingemessen; wir beschränkten uns bei der Ueberprüfung dieser Methoden auf die in Tabelle 33 aufgezeigten störenden Bestandteile; wir nahmen an, dass die hohen Salzkonzentrationen bei der Verarbeitung eines nur geringen Bruchteils der in Tabelle 32 vorausgesetzten Mengen die Farbreaktionen nicht stören.

Tabelle 35 erläutert, welche Eisen-, Fluorid- und Nitratkonzentrationen von den direkten Methoden ertragen werden.

Tabelle 35

Die Bormessung in Gegenwart von Eisen, Fluorid und Nitrat mit den 3 Reagenzien Dianthrimid, Karminsäure und Chinalizarin

| Gegebene Bormenge | Bestandteile in Lösung mg/lt | | Absolute Mengen in µg 1 | 2 + 3 | Gefundene Bormengen ug B mit Dianthrimid 1 | Karminsäure 2 | Chinalizarin 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | reines $H_2O$ | | - | - | 5,1 5,0 | 5,0 5,2 | 5,1 4,9 |
| 10 | " | " | - | - | 10,0 10,2 | 10,3 9,8 | 9,7 10,3 |
| 5 | 100 | $Fe^{3+}$ | 250 | 200 | 5,3 5,2 5,1 | 5,1 5,1 5,1 | 5,0 4,8 5,1 |
| 5 | 200 | " | 500 | 400 | 5,2 5,4 5,0 | 5,1 5,1 5,1 | 4,7 4,7 4,8 |
| 5 | 400 | " | 1000 | 800 | 5,0 5,0 5,4 | 5,1 5,2 5,0 | 4,7 4,9 4,6 |
| 5 | 800 | " | 2000 | 1600 | 5,0 4,8 4,9 | 5,0 5,2 5,3 | 4,9 4,4 4,8 |
| 5 | 1600 | " | 4000 | 3200 | 5,0 5,3 5,0 | 5,6 4,8 5,6 | 1,6 3,0 3,4 |
| 5 | 0,25 | $NO_3^-$ | 0,6 | 0,5 | 6,9 6,5 5,7 | 4,8 5,0 5,1 | 5,3 5,0 5,3 |
| 5 | 0,5 | " | 1,2 | 1 | 7,2 6,7 7,2 | 5,0 5,1 5,3 | 4,9 5,7 5,6 |
| 5 | 1 | " | 2,5 | 2 | 6,2 6,5 6,2 | 5,0 5,1 5,0 | 4,9 5,3 5,5 |
| 5 | 2 | " | 5 | 4 | 7,0 6,7 6,8 | 5,0 5,2 5,0 | 5,1 5,2 5,3 |
| 5 | 4 | " | 10 | 8 | 6,7 6,8 6,5 | 5,0 5,1 5,2 | 5,3 5,4 5,2 |
| 5 | 8 | " | 20 | 16 | 7,1 7,0 6,5 | 5,1 5,0 5,2 | 6,0 5,6 5,9 |
| 5 | 16 | " | 40 | 32 | 6,8 6,7 6,8 | 5,0 5,0 5,1 | 5,5 5,0 6,2 |
| 5 | 32 | " | 80 | 64 | 9,4 9,4 9,5 | 5,3 4,9 5,1 | 5,5 5,5 5,3 |
| 5 | 2 | $F^-$ | 5 | 4 | 5,0 5,0 5,0 | 5,0 4,7 4,7 | 5,0 5,1 5,3 |
| 5 | 4 | " | 10 | 8 | 5,2 5,3 5,1 | 4,9 4,9 4,8 | 5,2 5,1 5,0 |
| 5 | 8 | " | 20 | 16 | 4,0 4,0 3,9 | 4,7 4,7 4,6 | 4,8 5,2 4,9 |
| 5 | 16 | " | 40 | 32 | 2,9 3,0 2,8 | 4,4 4,4 4,2 | 3,9 4,6 4,0 |
| 5 | 20 | " | 50 | 40 | 3,7 3,3 3,3 | 3,5 4,0 3,5 | 4,5 4,5 4,7 |

Aus Tabelle 35 kann über die störenden Einflüsse folgendes entnommen werden: Die Bormessmethoden 1 und 2 sind gegenüber ziemlich hohen Eisenkonzentrationen tolerant, das Chinalizarin-Reagens nur gegenüber solchen von 100 mg $Fe^{3+}$/lt. Veraschungsrückstände von Blutproben können also ohne Abtrennung des Eisens gemessen werden: Blut enthält um 500 µg Fe/ml, es können also bis 8 ml verarbeitet werden.

Gegenüber Nitrat reagiert das Dianthrimid schon bei den geringsten Konzentrationen mit Fehlmessungen bis zu 100 %, Chinalizarin kann Abweichungen bis 10 % aufweisen, während die Karminsäure noch bei Gehalten von 32 mg $NO_3^-$/lt einwandfrei arbeitet. Aus diesem Grunde kommt der Karminsäure die grösste Bevorzugung unter den geprüften Reagenzien zu.

Die Karminsäure erträgt wesentlich höhere Nitratgehalte als die anderen Methoden. J. Hatcher (1950) schrieb, dass die Nitratstörung durch den Salzsäure-Zusatz beseitigt werde, er gab aber keine oberen Grenzen an.

Höhere Nitratgehalte bewirken beim Dianthrimid-Reagens eine Braunfärbung, damit ist der verfälschende Einfluss nicht zu übersehen. Anders ist es bei den Beispielen in Tabelle 35, wo äusserlich keine Veränderung der Dianthrimid-Versuche zu erkennen war.

Fluorid stört alle 3 Reaktionen ab Gehalten von 4 mg $F^-$/lt.

Didiolkomplextitration

Die Titration der Borsäure als Mannit- oder Sorbit-Komplex konnte bei Wasserproben mit mehr als 6 mg $H_3BO_3$/lt zur Bestätigung der kolorimetrischen Resultate herangezogen werden.

Eine Störung der Didiolkomplexbildung durch anorganische Bestandteile ist kaum zu erwarten. Im vorliegenden Zusammenhang vergewisserten wir uns lediglich über die Indifferenz gegenüber Eisen-, Fluorid- und Nitrat-Ion. (Tabelle 36).

Eine bekannte Menge Orthoborsäure wird als wässerige Lösung abgemessen und mit Eisenchlorid-, Natriumfluorid- und Natriumnitrat-Lösung versetzt. Das pH wird auf 7,1 eingestellt, und das Volumen wird mit reinem Wasser auf ca. 50 ml ergänzt. Es werden 5 g Mannit oder Sorbit zugegeben. Mit karbonatfreier 0,1-n-Lauge wird auf pH 7,1 zurücktitriert.

Tabelle 36

Titration von Borsäure als Mannitborsäure in Gegenwart von Eisen, Fluorid und Nitrat

| Gegebene Bormenge mg $H_3BO_3$ in 50 ml Wasser | Zusatz | Gefundene Bormenge mg $H_3BO_3$ |
|---|---|---|
| 1000 | 50 mg $Fe^{3+}$ | 990 |
| | 50 " " | 990 |
| | 100 " " | 950 |
| | 100 " " | 950 |
| | 200 " " | 940 |
| | 200 " " | 930 |
| | 400 " " | 880 |
| | 400 " " | 880 |

| Gegebene Bormenge mg $H_3BO_3$ in 50 ml Wasser | Zusatz | Gefundene Bormenge mg $H_3BO_3$ |
|---|---|---|
| 1000 | 0,5 mg $F^-$ | 990 |
| | 1,5 " " | 990 |
| | 2,5 " " | 990 |
| | 5,0 " " | 990 |
| 1000 | 100 mg $NO_3^-$ | 1005 |
| | 100 " " | 1040 |
| | 100 " " | 1000 |

Tabelle 36 zeigt, dass die Titration durch Eisen ab 50 mg beeinträchtigt wird, während Fluorid bis 5 mg und Nitrat bis 100 mg nicht stören. Die Titration des Bors wird in Mineralwässern immer gelingen, sofern der Gehalt an Orthoborsäure 6 mg $H_3BO_3$ pro Liter übersteigt. Tiefere Konzentrationen konnten in Mineralwässern nicht mehr erfasst werden.

β) Die Verwendung unterschiedlicher Wassermengen

Untersuchungsobjekte, die einen erhöhten Borgehalt aufweisen, können in verschiedenen Verdünnungen der Fotometrie unterworfen werden. Auf diese Weise ist der Einfluss von störenden Begleitsubstanzen oft sehr gut erkennbar. Stimmen aber die Resultate verschiedener Einwaagen, die dann mit reinem Wasser auf das von der Vorschrift verlangte Wasservolumen von 2 oder 2,5 ml ergänzt worden sind, miteinander überein, hat die Bormessung erst Bedeutung.

Tabelle 37

Messung des Borgehaltes von Mineralwässern in verschiedenen Verdünnungen

| Untersuchungsobjekt | Methode | Verdünnung | Umgerechnetes Resultat in mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|---|
| $NaHCO_3$-Säuerling I | Dianthrimid | 1 : 10 | 630 |
| | | 1 : 20 | 650 |
| | | 1 : 100 | 630 |
| $NaHCO_3$-Säuerling II | Karminsäure | unverdünnt | 33 |
| | | 1 : 5 | 33 |
| | | 1 : 8,3 | 30 |
| | | 1 : 10 | 33 |
| | | 1 : 12,5 | 32 |
| Mutterlauge | Dianthrimid | 1 : 25 | 960 |
| | | 1 : 100 | 920 |

| Untersuchungsobjekt | Methode | Verdünnung | Umgerechnetes Resultat in mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|---|
| Gegenbeispiel: | | | |
| Gipsquelle, mit 20 mg $NO_3^-$/lt | Dianthrimid | unverdünnt | 9,7 |
| | | 1 : 0,6 | 5,0 |
| | | 1 : 0,8 | 8,0 |
| | | 1 : 2,5 | 5,3 |
| | | nach Anreicherung und Abtrennung | 0,05 |

Während die Resultate der ersten drei Beispiele übereinstimmen, ergeben sich bei der Gipsquelle Widersprüche. Diese Messung wird durch Nitrat gestört, wie schon bei den Modellversuchen gezeigt worden ist. Dazu kommt, dass die Proben durch $NO_3^-$ bräunlich verfärbt werden, meistens ist aber die Störung nicht direkt erkennbar, sondern erst an den sich widersprechenden Resultaten oder an den veränderten Spektren (s. Seite 62). Der wahrscheinlich richtige Wert, - ermittelt nach Anreicherung und Abtrennung des Bors, lautet 0,05 mg $H_3BO_3$/lt, und nicht 5,0-9,7 mg.

Ebenso wird man bei Wasserproben, die eine Anreicherung des Bors verlangen, unterschiedliche Wassermengen verarbeiten, wie bei den Beispielen in Tabellen 38 und 39.

Tabelle 38

Uebereinstimmende Resultate der Destillationsmethode (Fotometrie mit Dianthrimid)

| Untersuchungsobjekt | ml Wasser eingedampft | darin µg B gefunden | berechnet mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|---|
| Gipsquelle | 200 | 2,1 | 0,06 |
| " | 500 | 5,3 | 0,06 |
| Flusswasser | 100 | 5,5 | 0,30 |
| " | 500 | 24 | 0,28 |

Tabelle 39

Uebereinstimmende Resultate der Karminsäure-$Ca(OH)_2$-Methode

| Untersuchungsobjekt | ml Wasser eingedampft | darin µg Bor gefunden | berechnet mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|---|
| Gipsquelle mit 2,2 mg $NO_3^-$/lt | 10 | 2,2 | 1,3 |
| | 20 | 4,5 | 1,3 |
| Gipsquelle mit 1,2 mg $NO_3^-$/lt | 50 | 1,9 | 0,22 |
| | 200 | 7,7 | 0,22 |

Die Uebereinstimmung der End-Resultate durch unterschiedliche Wassermengen verleiht der Borbestimmung weitere Beweiskraft.

γ) Zusatzversuche

Der Zusatzversuch ist ein wichtiges Kriterium zur Ueberprüfung eines Analysenverfahrens. Das Vorgehen ist in allen Fällen das gleiche: Der abgemessenen Analysenprobe, deren Gehalt an Bor aus Vorversuchen bekannt ist, wird eine bestimmte Bormenge zugegeben. Sie ist so berechnet, dass die Summe des vorhandenen und zugesetzten Bors immer noch im Messbereich bleibt. Besonders bei Variation der Wassermenge bei konstantem Zusatz kann ein störender Einfluss leicht erkannt werden. (Tabelle 40).

Tabelle 40

Zusatzversuche bei einer Gipsquelle mit 20 mg $NO_3^-$ und 25 µgB/lt, das nicht abgetrennt worden war (Dianthrimid-Methode)

| ml Wasser | µg Bor darin | Zusatz | Summe | µg Bor gefunden |
|---|---|---|---|---|
| 0,5 | 0,011 | 5 µg Bor | 5,01 | 4,9 |
| 1,0 | 0,022 | 5 µg Bor | 5,02 | 5,5 |
| 1,5 | 0,033 | 5 µg Bor | 5,03 | 5,9 |
| 2,0 | 0,044 | 5 µg Bor | 5,04 | 7,8 |
| 2,5 | 0,055 | 0 | 0,05 | 3,3 |

Der Borgehalt dieses Beispiels liegt allerdings unter der Nachweisgrenze, es soll nur illustrieren, wie die Abweichungen mit zunehmender Wassermenge grösser werden.

Die meisten Resultate der Boranalysen wurden mit einem oder mehreren Zusatzversuchen überprüft. Aus der Menge der Resultate sollen in Tabelle 41 einige Beispiele von unverfälschten Messungen aufgeführt werden.

Tabelle 41

Beispiele von unverfälschten Zusatzversuchen bei Wässern verschiedener Art

| Art der Wasserprobe, weitere Angaben | Borgehalt µg B | Methode | Zusatz µg B | Summe µg B | Gef. µg B | % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rohsole, Gesamtmineralisation 320 g/lt | 10,4/2ml | Dianthr. direkt | 5,0 | 15,4 | 15,6 | 101 |
| Mutterlauge 1 : 100 verdünnt. Gesamtmin. 3,4 g/lt | 3,1/2ml | " | 5,0 | 8,1 | 8,2 | 101 |
| Magnesiumsulfatlsg.(Birmo) Gesamtmin. 34 g/lt | 10,2/ml | " | 1,5 | 11,7 | 10,7 | 92 |
| $Na_2SO_4$-Quelle I, Gesamtmin. 1,1 g/lt + 5,5 mg $F^-$/lt | 4,3/2ml | " | 4,7 | 9,0 | 9,0 | 100 |
| $Na_2SO_4$-Quelle II, mit 10,5 mg $F^-$/lt | 0,4/ml | Karminsäure | 1,0 | 1,4 | 1,5 | 107 |
| $NaHCO_3$-Säuerling, Gesamtmineralisation 8 g/lt | 1,1/0,2ml | " | 1,8 | 2,9 | 2,8 | 97 |
| $CaSO_4$-Quelle, Gesamtmineralisation 1,5 g/lt | 0,2/ml | " | 5,4 | 5,6 | 5,6 | 100 |
| Flusswasser Rhein mit 5 bis 20 mg $NO_3^-$/lt | 5,1/100 ml | Destill. meth. m. Devardaleg. | 5,0 | 10,1 | 10,0 | 99 |
| Eisenquelle akratisch, 4 mg Fe/lt | 10,8/500ml | " | 5 | 15,8 | 15,0 | 95 |
| Trinkwasser Frauenfeld 12 mg $NO_3^-$/lt | 4,5/100ml | " | 3 | 7,5 | 7,8 | 104 |
| $CaSO_4$-Quelle, Gesamtmin. 1,3 g/lt | 19/500 ml | " | 5 | 24 | 23 | 96 |
| $Na_2SO_4$-Quelle mit 10,5 mg F/lt | 8,4/20ml | Destillmeth. o. Devardaleg. | 5 | 13,4 | 13,0 | 97 |

In Tabelle 41 kann erkannt werden, dass die direkte Fotometrie auch von starken Salzlösungen, wie die Rohsole eine ist, nicht verfälscht wird. Bei der Destillationsmethode mit Devarda-Legierung sind keine Störungen bemerkbar, die Varianz ist jedoch höher. Dieses Verfahren kann als allgemein anwendbar angesehen werden.

Tabelle 42 zeigt dagegen Zusatzversuche, die durch Fluorid oder Nitrat gestört worden sind.

Tabelle 42

Gestörte Zusatzversuche

| Art der Wasserprobe, weitere Angaben | Borgehalt µg B | Methode | Zusatz µg B | Summe µg B | Gef. µg B | % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2SO_4$-Quelle II, mit 10,5 mg $F^-$/lt | 0,8/2 ml | Dianthr. | 5,0 | 5,8 | 4,6 | 79 |
| Gleiche Quelle, aber $F^-$ entfernt | 0,6/2 ml | " | 5,0 | 5,6 | 5,6 | 100 |
| Trinkwasser mit 10 mg $NO_3^-$/lt | 8,4/200ml | Karminsäure $Ca(OH)_2$ | 5,0 | 13,4 | 11,0 | 82 |
| Trinkwasser mit 5 mg $NO_3^-$/lt | 1,5/200ml | " | 3,0 | 4,5 | 2,7 | 60 |

Bei der Natriumsulfat-Quelle, die auch 10,5 mg $F^-$/lt enthält, wird die Bormessung beeinträchtigt. In Tabelle 35 ist zu sehen, dass die Dianthrimid-Messung ab 4 mg $F^-$/lt gestört wird: Der Zusatz von Fluorid bewirkt Minderwerte, die bei 8 mg $F^-$/lt 20 % betragen können; eben dieser Fehler ist beim beschriebenen Zusatzversuch beobachtet worden. Umgekehrt funktioniert die Bormessung ohne Störung, wenn das Fluorid entfernt wird. Bei Trinkwässern mit hohen Nitratgehalten wirkt sich der störende Einfluss dieses oxydierenden Ions durch Farbaufhellungen aus, zugesetzte Bormengen können nur zum Teil wieder gefunden werden, wenn mit der Karminsäure-$Ca(OH)_2$-Methode gemessen wird. Dieser Anreicherungsmethode ohne Abtrennung wird deshalb nur beschränkte Bedeutung zukommen. In einzelnen Fällen wurde versucht, durch kurzes Glühen der Eindampfrückstände die Nitratstörung zu beseitigen. Die erhaltenen Werte waren aber zu unsicher, da sie eine beträchtliche Streuung aufwiesen. Dieses Vorgehen wurde nicht weiter geprüft.

δ) Der Vergleich der Spektren

Im Vergleich der Spektren erkannten wir eine weitere Möglichkeit, die Richtigkeit der Bormessung zu überprüfen. Bei der Fotometrie von Lösungen mit unbekannten Borgehalten stellt sich die Frage, ob die beobachtete Absorption wirklich durch das Bor verursacht wird, oder ob sie durch irgendwelche Störelemente zustandekommt. Wenn dieser Fall eintritt, ist zu erwarten, dass die Absorptionen auch bei anderen Wellenlängen Verschiebungen erfahren haben. Zur Abklärung wurden deshalb im Wellenlängenbereich von 700 bis 350 nm die Spektren der Borkomplexe mit den 3 Reagenzien Dianthrimid, Karminsäure und Chinalizarin aufgenommen, und zwar zuerst von den ungestörten Borkomplexen und zum Vergleich von den durch Nitrat, Eisen oder Fluorid beeinflussten

Reaktionen. Dabei ergab sich, dass das Spektrum des Chinalizarins von Fremdionen kaum verändert wird, wenn auch die Absorption an der Arbeitswellenlänge erhöht oder vermindert worden ist. Dagegen können nun die Spektren der Bor-Dianthrimid- und Bor-Karminsäure-Komplexe fehlerhafte Bormessungen sichtbar machen: Fluorid- und Nitrationen, die laut Tabelle 35 die Bor-Messung stören, verändern die Lichtabsorption nicht nur an der Arbeitswellenlänge von 610 nm, sondern im ganzen sichtbaren Bereich.

Abb. 1 + 2 enthalten vergleichsweise die Spektren der ungestörten Borkomplexe, sowie Bilder der durch Nitrat, Fluorid und Eisen beeinflussten Bor-Komplexe vom Dianthrimid- und Karminsäure-Komplex.

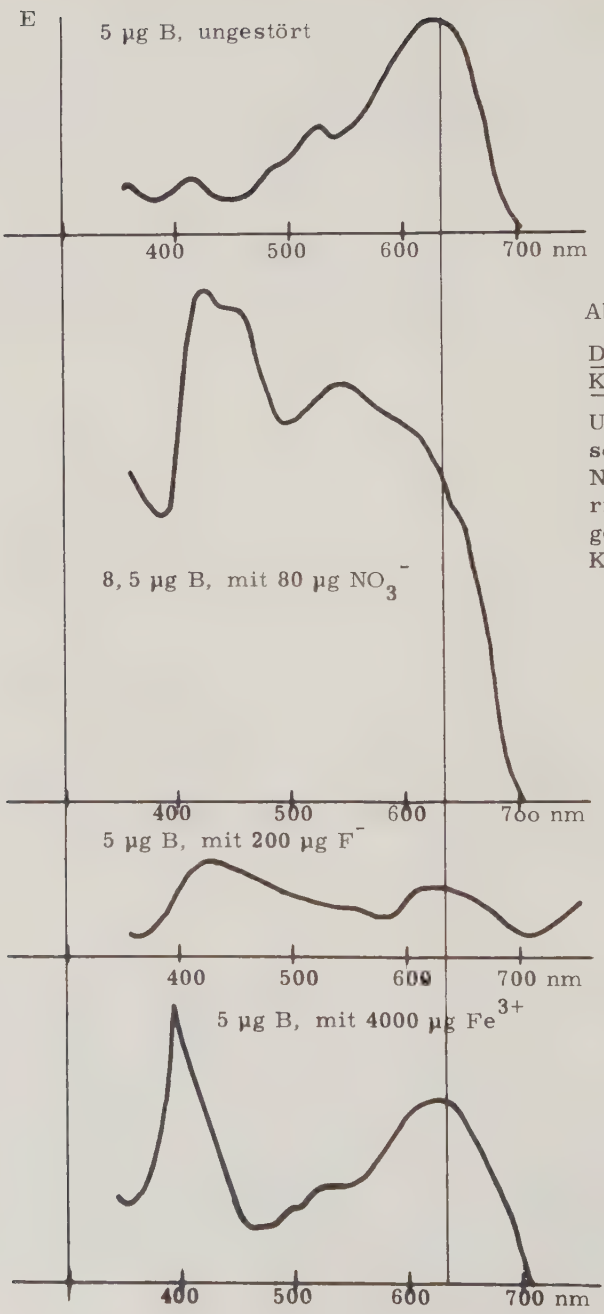



Abb. 1

Dianthimid-Komplex

Ungestört sowie durch Nitrat, Fluorid und Eisen gestörter Komplex

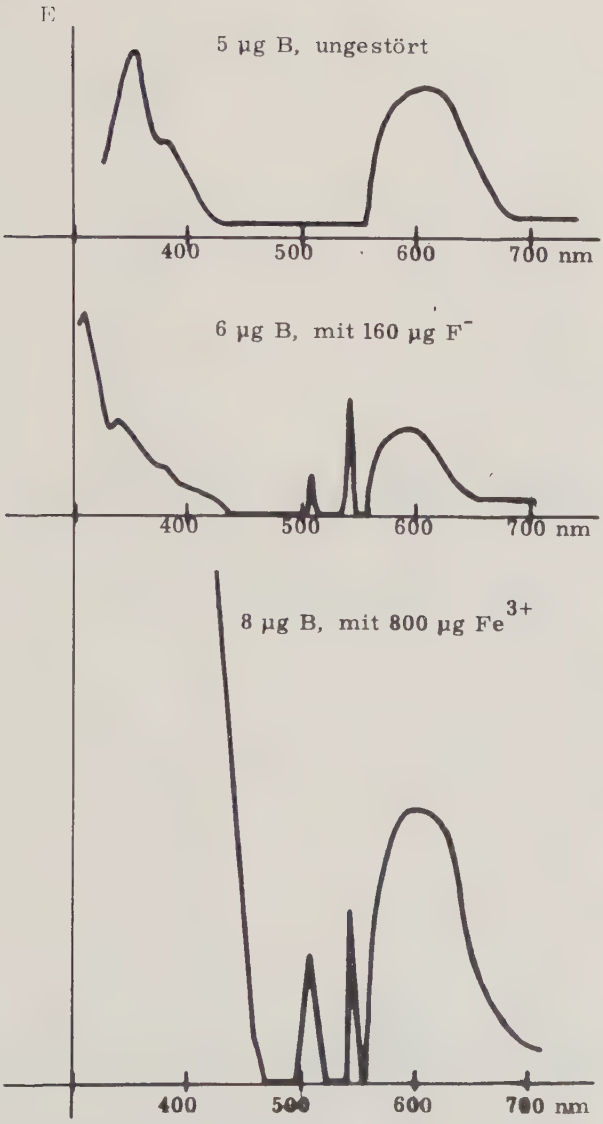



Abb. 2 . Ungestörter sowie durch Fluorid und Eisen gestörter Karminsäure-Komplex

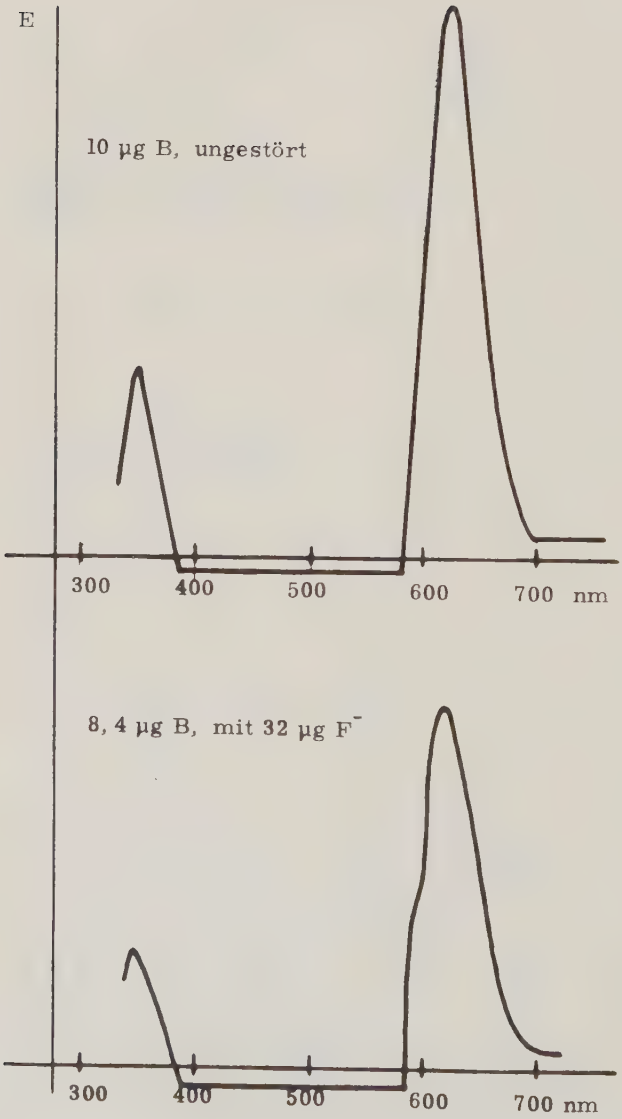



Abb. 3. Spektren von Chinalizarin-Komplexen. Ungestört und durch Fluorid beeinträchtigt.

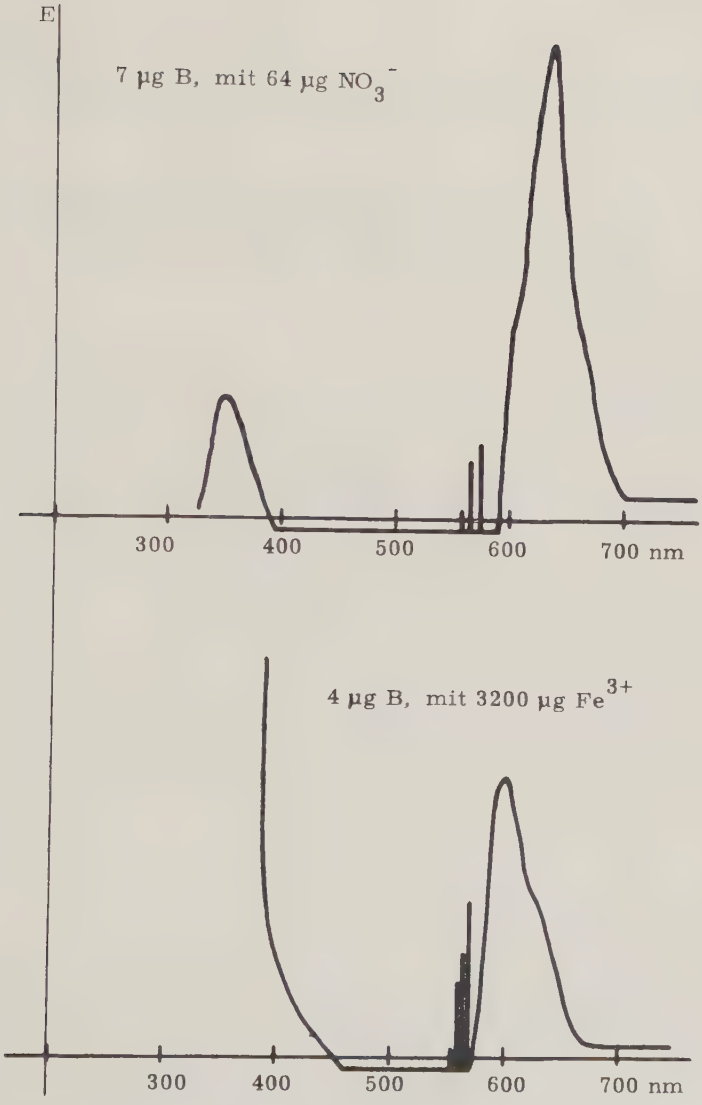



Abb. 4. Spektren von Chinalizarin-Komplexen. Durch Nitrat und Eisen ist das Resultat verfälscht worden.

Die störenden Stoffe verändern das Dianthrimid-Spektrum deutlich. Ebenso treten beim Karminsäure-Spektrum zusätzliche Maxima zwischen 500 und 600 nm auf, die beim normalen Karminsäure-Bor-Spektrum nicht zu sehen sind.

Die Spektren der Chinalizarinkomplexe, Abb. 3+4, weisen dagegen nur geringfügige Aenderungen auf. Diese Untersuchungen würden beim Chinalizarin demnach nur unsichere Hinweise auf störende Bestandteile liefern.

Es ist also angebracht, bei einer direkten Bor-Messung einer Lösung, die störende Fremdionen enthalten kann, das ganze Spektrum aufzunehmen und mit demjenigen einer reinen Borlösung zu vergleichen; allfällige störende Faktoren können so erkannt werden. Dann müsste eine Abtrennung des Bors durchgeführt werden.

b. Die Elimination von störenden Einflüssen bei Wasserproben

a) Die Destillation

Bei geringen Borgehalten muss, mit Ausnahme der Wässer, welche extrem wenig Nitrat aufweisen, das Bor aus dem Eindampfrückstand isoliert werden. Das am meisten verwendete Abtrennungsverfahren, die Destillation des Bors als Methylester, bewirkt keine Trennung von Nitrat. Es destilliert mit und stört die Fotometrie des Destillates. Dieser Einfluss durch Nitrat ist an der Braunfärbung des sonst blauen Dianthrimid-Komplexes sofort erkennbar, der Effekt kann durch Zufügen einiger Kriställchen $KNO_3$ zu etwas Dianthrimid-Reagens reproduziert werden. Wir prüften ausserdem, ob durch Verwendung einer schwächeren organischen Säure anstatt der Salzsäure das Nitrat im Destillationsgut zurückbehalten werden kann. Modellversuche mit Essigsäure, Oxalsäure, Zitronensäure und Milchsäure zeigten, dass die geringere Säurestärke gleichwohl keine Trennung vom Nitrat bewirkte: Das Nitrat destillierte mit in die Vorlage; damit wurde dieser Gedanke fallen gelassen. Das Nitrat muss deshalb vor der Abtrennung aus dem Destillationsgut entfernt werden.

In der Literatur wurden zur Beseitigung des Nitrateinflusses die folgenden Möglichkeiten gefunden:

- M. Hayes und J. Metcalfe (1962) beseitigten das Nitrat durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Zufügen von Anilin. Das hieraus gebildete Nitroanilin stört die Fotometrie nicht mehr.
- H. Baron (1954) reduzierte das Nitrat durch Zugeben von Hydrazinsulfat, ebenso A. Stettbacher (1938).
- H. Roth und W. Beck (1954) dampften die nitrathaltige Probe mit Calciumhydroxid ein und zerstörten das Nitrat durch Glühen; es ist bekannt, dass sich $Ca(NO_3)_2$ beim Erhitzen ab $500^{\circ}$ zersetzt (Gmelin 1954). Die Borproben wurden während 10 Minuten auf $600^{\circ}$ gehalten.

- Von G.H. Ellis (1949) wurde zum ersten Male die Möglichkeit gefunden, das Nitrat durch Zusatz von Devarda-Legierung (Cu, Zn, Al) zur alkalischen Lösung, die eingedampft wird, zu zerstören.

Da bei Wasserproben ein alkalisches Eindampfen ohnehin fast immer notwendig ist, wurden die Verfahren von Roth sowie Ellis durch uns geprüft und angewendet (Tabelle 43).

Tabelle 43

Vergleich der Massnahmen zur Nitratzerstörung

| Vorgelegte Bormenge und Begleitsubstanzen | Massnahme zur Zerstörung des Nitrates | Gefundene Bormenge, durch Fotometrie |
|---|---|---|
| 10 µg Bor in 50 ml Wasser und 20 mg $NO_3$ | in Platinschale eingedampft und 30' auf 620° geglüht, dann Bor durch Destillation abgetrennt. Fotometrie mit Dianthrimid | 8,5 µg |
| dasselbe | mit 200 mg Devarda-Legierung im Destillationskolben eingedampft und destilliert. Fotometrie mit Dianthrimid | 10,6 µg |
| dasselbe | ohne zu glühen und ohne Devarda-Zusatz im Destillationskolben eingedampft, destilliert und mit Dianthrimid fotometriert | 5,7 µg |
| dasselbe | mit $Ca(OH)_2$-Suspension in der Platinschale eingedampft, 10' auf 600° geglüht und mit Karminsäure fotometriert | 12 µg |

Von allen Massnahmen zur Nitratbeseitigung scheint die Zerstörung mittels Devarda-Legierung die beste zu sein. Das $NO_3^-$ wird hierbei zu $NH_3$ reduziert und aus der alkalischen Lösung vertrieben.

Wählt man die Destillationsmethode, wird man in jedem Falle mit Devarda-Legierung arbeiten: liegt die Borbestimmung im Rahmen der Gesamtanalyse, ist der Nitratgehalt bekannt.

Beim Arbeiten mit Devarda-Legierung hat man die Wahl der Zugabe bereits beim Eindampfen der Probe in der Quarzschale oder beim Eindampfen des Konzentrates im Destillationskolben. Die Zugabe beim zweiten Einengen erübrigt das mühsame Herauslösen des kupferhaltigen Rückstandes aus der Quarzschale, beide Vorgehen liefern die selben Resultate. Die Einschleppung von Bor durch die Devarda-Legierung ist gering (Tabelle 29, Seite 49). Die Destillation nach vorherigem alkalischem Eindampfen unter Zusatz von Devarda-Legierung hat sich für alle untersuchten Wässer, in denen das Bor angereichert werden musste, bewährt. Sie kann als die allgemein anwendbare Methode bezeichnet werden. Besonders muss erwähnt werden, dass auch die Störung durch Fluorid-Ion durch die Destillation, bei geringeren Mengen Fluorid sogar ohne Zusatz von Devarda-Legierung, beseitigt werden kann. Tabelle 44 enthält die Resultate von Boranalysen fluorhaltiger Wässer und Modellösungen, die mit der Destillationsmethode erhalten worden waren.

Tabelle 44

Boranalysen in Gegenwart von Fluorid. Destillationsmethode, mit und ohne Devarda-Zusatz

| Untersuchtes System | Devarda-Legierung | darin µg Bor | Gefundene Bormenge µg Bor |
|---|---|---|---|
| 50 µg Fluorid Modellösung | - | 10,0 | 10,3 |
| 100 ml Trinkwasser Basel, enthaltend 100 µg F | - | 4,2 | 4,0 |
| 10 ml Mineralwasser Lavey, enthaltend 50 µg F | + | 21,6 | 19,4 |
| 20 ml Mineralwasser Zurzach, enthaltend 200 µg F | - | 8,4 | 8,0 |
| 20 mg Fluorid, Modell. | + | 10,0 | 9,2 |
| 20 mg Fluorid, Modell. | - | 10,0 | 5,7 |

Tabelle 44 zeigt, dass die Destillation des Borsäure-Methylesters in Gegenwart von Fluorid bis zu 200 µg ohne Borverlust verläuft, bei massiven Fluoridgehalten ist ein Zusatz von Devarda-Legierung angezeigt. Der Vollständigkeit halber sei hier auf die Publikation von Ch. Gaestel (1949) verwiesen. Dieser Autor fand, dass Fluorid durch Zusatz von

Aluminiumchlorid zum Destillationsgut zurückgehalten werden kann. Die Verwendung von Devarda-Legierung, die ja Al enthält, wird beim Zerstören des Nitrates die erwünschte Nebenwirkung haben, auch das Fluorid unschädlich zu machen. Das Problem Bor neben viel Fluor wird sich erst in einem borarmen, aber sehr fluorreichen Wasser stellen. Ein solches System haben wir bis jetzt nicht angetroffen. Bei hohen Borgehalten neben viel Fluorid wäre auch die Titration als Mannitborsäure durchführbar, s. Tabelle 36, Seite 57.

β) Die Hydroxid-Fällung

Wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, kann die Destillation des Borsäure-Methylesters in allen Fällen zur Isolierung des Bors herangezogen werden. Man wird jedoch zum rationellen Verarbeiten von Proben, welche nur viel Eisen und sehr wenig Nitrat enthalten, sich darauf beschränken, die störenden Eisenmengen als Oxydhydrat abzutrennen.

Die Wasserprobe oder der in Salzsäure aufgenommene Veraschungsrückstand wird mit konzentrierter Natronlauge auf pH 8 gebracht. Die Trennung erfolgt durch Stehenlassen oder Zentrifugation.

Die klare überstehende Lösung enthält die Borsäure, sie wird im Gegensatz zum Arsen oder Fluorid nicht mitgefällt. Die Belege sind in Tabelle 13, Seite 34(Blutproben) und in Tabelle 30, Seite 50, zu finden.

## E. Die Präzision der Methoden

### 1. Die Reproduzierbarkeit der Bormessungen

#### a. Die direkten Methoden

Unter einer Direktmessung soll die fotometrische Messung des Bors verstanden werden, ohne dass vorher ein Anreicherungs- oder Trennungsschritt durchgeführt worden ist. Die Handhabung besteht nur aus dem Zusammengeben der Probelösung und des Reagens und anschliessender Messung der Lichtabsorption in einem Spektralfotometer oder Filterfotometer. Man misst jede Probe gegen eine genau gleich behandelte Mischung von borfreiem Wasser (Ionentauscherwasser) mit dem Bor-Reagens, die sog. Referenz- oder Blindlösung. Mit bekannten Borgehalten wird zuerst die Eichgerade ausgemacht, oder, anders ausgedrückt, die mittlere Exstinktion pro µg Bor. Die unbekannten Borgehalte werden dann grafisch oder rechnerisch aus den bekannten Gehalten ermittelt. Der Geltungsbereich des Gesetzes von Lambert-Beer (die Lichtabsorption ist eine lineare Funktion der Konzentration) bestimmt meistens den Messbereich des fotometrischen Verfahrens. Während längerer Zeit konnten für gleiche Bormessungen immer wieder gleiche Ablesungen am Fotometer beobachtet werden, und zwar auch bei wechselnden Reagenschargen. Exstinktionswerte von bekannten Bormengen wurden gesammelt,

und daraus berechneten wir die mittlere Ablesung nach K. Doerffel (1965). Doerffel gibt in seiner Schrift für den linearen Zusammenhang $y = a + bx$ folgende Formeln an:

$$b = \frac{\Sigma x_i y - N\bar{x}\bar{y}}{\Sigma x_i^2 - N\bar{x}^2} \qquad a = \bar{y} - b\bar{x}$$

wobei y die Exstinktion, x die Bormenge in µg, b die Neigung der Geraden, d.h. die mittlere Ablesung pro µg Bor und a den Ordinatenabschnitt bedeuten; a wird bei unseren Messverfahren nur wenig von Null verschieden sein.

Rechnet man die mittlere Ablesung auf vereinfachte Weise, indem man die Summe der Ablesungen durch die Summe der Bormengen dividiert, also

$$b' = \frac{\Sigma y}{\Sigma x}$$

erhält man für b' fast den gleichen Wert wie für b.

Die Kenntnis eines Mittelwertes der Exstinktion pro µg Bor erlaubt die Beurteilung der Reproduzierbarkeit des betreffenden Analysenverfahrens. Wir arbeiteten nach H. Kaiser (1965), sowie nach dem Lebensmittelbuch (5. Aufl., 1, 3 - 8). Wir berechneten nach der Methode der Fehlerquadrate die relative Standardabweichung oder den Variationskoeffizienten s %. (Kaiser wollte für die Grösse s% auch den Begriff Varianz einführen, aber sein Gedanke wurde nicht beachtet. Unter Varianz versteht man das Quadrat der Standardabweichung $s^2$).

Die relative Standardabweichung ist definiert: $s\,\% = \frac{s}{b} \cdot 100$

wobei b das Mittel aller Ablesungen pro ug Bor und s die Standardabweichung bedeuten.

s ist definiert: $s = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{N - 1}}$ d = Abweichung des einzelnen Messwertes vom Mittelwert b. N = Anzahl Messwerte.

Das arithmetische Mittel aller Abweichungen, die sog. mittlere absolute Abweichung, und die mittlere relative Abweichung sind dagegen geringer, die Methode der Fehlerquadrate stellt somit eine strengere Beurteilung eines Analysenverfahrens dar.

Die errechneten mittleren Ablesungen (b) sowie die relativen Standardabweichungen s % werden in Tabelle 46 zusammengefasst für alle Methoden angegeben.

b. Die Methoden mit einem Anreicherungs-, Aufbereitungs- oder Abtrennungsschritt

Die Karminsäure-$Ca(OH)_2$-Methode

Die Karminsäure-$Ca(OH)_2$-Methode ist eine selbständige kolorimetrische Messung des Bors, welches durch Eindampfen mit $Ca(OH)_2$-Suspension einer grösseren Wassermenge erhalten wird. Die Referenz- und die Eichlösungen werden ebenso mit der gleichen Menge $Ca(OH)_2$-Suspension eingedampft. Alle Trockenrückstände werden nachher mit 40 ml Schwefelsäure-Salzsäure-Wasser-Mischung übergossen, und anschliessend werden 10 ml Karminsäure-Reagens zugefügt. Die Methode weist eine eigene Eichgerade auf, deren Neigung gleich wie bei den direkten Methoden ermittelt wird. Ebenso berechnet sich die relative Standardabweichung.

Die Destillationsmethode

Die Destillationsmethode ist ein kombiniertes Verfahren; das Bor wird zuerst angereichert, dann abgetrennt, erneut angereichert und erst jetzt fotometrisch gemessen. Die Messung ist auch hier von den Verfahren der direkten Fotometrie verschieden, indem die Natronlauge und Glycerin enthaltenden methanolischen Destillate zur Trockne eingedampft werden. Die Referenzlösung und einige Kontrollproben werden mit der gleichen Menge Glycerin-Natronlauge eingedampft. Auch diese fotometrische Messung arbeitet mit einer besonderen Eichgeraden, die am einfachsten bei jeder Mess-Serie neu festgelegt wird. Genaue Einhaltung von Erhitzungsdauer und -Temperatur würden auch hier, wie bei der direkten Dianthrimid-Fotometrie, eine gleichbleibende Eichgerade liefern. Der Zeitbedarf pro Analyse ist grösser, es liegen deshalb nur wenige Analysen von Modellösungen vor, die man zur Berechnung der Varianz heranziehen konnte. Man kann nun die Standard-Abweichung nicht nur aus einer grossen Zahl von Analysen einer Probe bestimmen, sondern auch aus einer grossen Zahl von Analysen verschiedener Proben, von denen jede mehrmals analysiert worden ist. Die im Verlaufe der Arbeit gesammelten Doppel- und Mehrfachbestimmungen der Borsäure in Trink- und wenig gehaltreichen Mineralwässern konnten die Zahlenwerte liefern, die man gebraucht hat, um das Verfahren auf seine Genauigkeit zu untersuchen.

Wir arbeiteten gemäss der Publikation von H. Kaiser und H. Specker (1956) (Seite 54). Es lagen aus 17 Analysen, die z.T. 2-6-fach ausgeführt worden waren, insgesamt 55 Messwerte (x) vor. Die Mittelwerte der 17 Analysen ($\bar{x}$), d.h. der 17 Gruppen, wichen unseres Erachtens zu sehr voneinander ab, d.h. die Borgehalte der 17 verschiedenen Wasserproben waren nicht von ähnlicher Grössenordnung. Wir rechneten deshalb zunächst alle Abweichungen von den einzelnen Gruppenmittelwerten (d.h. die 17 Analysenresultate) in relative Abweichungen (in Prozenten ausgedrückt) um (d). Davon bildeten wir die Quadrate und dividierten die Quadratsumme durch die Differenz der Messwerte (N) und der Anzahl der Gruppen (G). Die Wurzeln des erhaltenen Quotienten bedeutet die relative Standardabweichung der Destillationsmethode (s).

Tabelle 45 enthält als Beispiele die Messwerte von nur zwei Gruppen. Die Berechnung der relativen Standardabweichung erfolgte aus allen vorhandenen Werten.

Tabelle 45

2 Beispiele von Messgruppen der Destillationsmethode

| Messwerte $x$ | Gruppenmittelwert $\bar{x}$ | Abweichung | relative Abweichung in % $d$ | Quadrat der Abweichung $d^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 13,5 | 13,2 | 0,3 | 2,27 | 5,15 |
| 12,8 | | 0,4 | 3,03 | 9,18 |
| 8,0 | | 0,9 | 10,1 | 102,01 |
| 10,8 | 8,9 | 1,9 | 21,3 | 453,69 |
| 7,3 | | 1,6 | 18,0 | 324,00 |
| 9,7 | | 0,8 | 8,9 | 79,21 |
| . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . |

55 Messwerte (N) 17 Gruppen (G)

Die relative Standardabweichung errechnet sich nach der Formel:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{N - G}}$$

Die Quadratsumme beträgt in diesem Falle: 8289,36 % und

$$s = \sqrt{\frac{8289,36}{55 - 17}} = 14,7 \text{ oder rund } 15\ \%.$$

(Die mittlere absolute Abweichung, d.h. das arithmetische Mittel aller relativen Abweichungen d ist hier nur 10 %).

Die Veraschung und Fotometrie von Blutproben

Für die Berechnung der relativen Standardabweichung der Veraschungsmethode konnte ein konkretes Beispiel herangezogen werden; eine Blutprobe, deren Borgehalt 14 mal mit dieser Methode ermittelt worden war. Die 14 Werte ergeben den Mittelwert von 2,5 µg/g Blut. Die Abweichungen von diesem Mittelwert ergaben die Standardabweichung von 0,46 µg B/g, und die relative Standardabweichung beträgt 18 % (mittlere absolute Abweichung 0,3 µg B/g, mittlere relative Abweichung 12 %).

Die Trichloressigsäure-Abtrennung bei Blutproben

Die TCA-Methode zur Borbestimmung in Blut wurde nur vereinzelt angewendet. Sie konnte die Werte der übrigen Methoden bestätigen. Aus 5 Modellversuchen ergab sich eine relative Standardabweichung von 10 %.

Die nasse Veraschung von Harnproben

Bei der Perhydrol-Veraschung von Harnproben wurde die relative Standardabweichung einer 9-fach analysierten Harnprobe zu 6 % berechnet. Alle berechneten mittleren Ablesungen und relativen Standardabweichungen werden in Tabelle 46 zusammengestellt.

Tabelle 46

Mittlere Ablesungen der direkten Methoden. Relative Standardabweichungen aller Methoden

| Methode | Mittlere Ablesung pro µg Bor | Rel. Abw. in % |
|---|---|---|
| Dianthrimid-Methode direkt | 0,069 | 9 % |
| Karminsäure-Methode direkt | 0,064 | 6 % |
| Chinalizarin-Methode direkt | 0,041 | 7 % |
| Karminsäure-$Ca(OH)_2$-Methode | 0,040 | 6 % |
| Dianthrimid-Methode nach Destill. | - | 15 % |
| Karminsäure-Meth. nach Veraschung von Blutproben | - | 18 % |
| Karminsäure-Meth. nach TCA-Fällung | - | 10 % |
| Karminsäure-Meth. nach nasser Veraschung von Harnproben | - | 6 % |

Für die Berechnung der relativen Standardabweichung der Chinalizarin-Methode standen fast nur Exstinktionswerte von 10 µg Bor zur Verfügung. Diese Methode ist nur selten verwendet worden. Durch diese Einseitigkeit resultierte eine relative Standardabweichung, die günstiger als diejenige der Dianthrimid-Methode erscheint. Die Standardabweichung der Karminsäure-$Ca(OH)_2$-Methode ist geringer als die der direkten Fotometrie mit Karminsäure. Der Unterschied dürfte auf das verschiedene Endvolumen der zur Fotometrie gelangenden Bor-Lösungen zurückzuführen sein.

- Bei der direkten Fotometrie wird 1 µg Bor in 22 ml gemessen.
- Bei der Anreicherungsmethode wird 1 µg Bor in 50 ml gemessen.

Die relativen Standardabweichungen der 4 ersten Methoden sind aus Messungen von Bor-Eichlösungen berechnet worden. Diejenige der Destillationsmethode resultiert aus Borbestimmungen an Trink- und Mineralwässern. Eine Borbestimmung muss 3-4fach ausgeführt werden, um einen gut fundier-

ten Durchschnittswert zu ergeben. Man wird die Messung, nachdem man einen ungefähren Wert in einem Vorversuch ermittelt hat, so einrichten, dass etwa 3 - 10 µg Bor zur Messung kommen. Es wird in jedem Falle wünschenswert sein, unterschiedliche Wassermengen zur Fotometrie zu verarbeiten. Näheres s. Seite 58.

Durch die begrenzte Reproduzierbarkeit der Methoden ist die Anzahl Zahlen, die im Resultat angegeben werden können, begrenzt. In vielen Berichten von Mineralwasseranalysen wurde durch Nennung von Resultaten, die 5 oder sogar 6 Zahlen umfassten, eine hohe Präzision vorgetäuscht.

Es soll deshalb für alle Methoden ein Beispiel durchgerechnet werden. In Tabelle 47 wird der Fall gesetzt, es seien mit allen Methoden 5 µg Bor in der abgemessenen Blut-, Harn- oder Wassermenge gefunden worden. Dieses Resultat wird auf den Liter bezogen und bei den Wasserproben in mg Orthoborsäure umgerechnet.

Tabelle 47

Auswirkungen der relativen Standardabweichungen auf das Schlussresultat

Annahme: In der zur Messung genommenen Blut-, Harn- oder Wasserprobe wurden 5 µg Bor gefunden.

| Methode | Ables. am Fotometer | Interpret. dieser Ablesung mit Eichkurve + rel. Standardabw. | Einmass | Umrechn. auf Einheit µg/g | Schlussresultat µg B/g |
|---|---|---|---|---|---|
| Trockene Veraschung | 0,325 | $5 \pm 0,9$µg B | 2 g Blut | 2,05-2,95 | 2,5 |
| TCA-Fällung | 0,325 | $5 \pm 0,5$µg B | 2 g Blut | 2,05-2,95 | 2,5 |
| Perhydrol-Veraschung | 0,325 | $5 \pm 0,3$µg B | 2 ml Harn | 2,05-2,95 | 2,5 |

| | | | Einmass Wasser ml | lt | Umrechn. auf mg $H_3BO_3$/lt | Schlussresultat mg $H_3BO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dianthrimid | 0,345 | $5 \pm 0,45$µgB | 2,5 | 1/400 | 10,39-12,45 | 11 |
| Karminsre dir. | 0,325 | $5 \pm 0,30$µgB | 2,0 | 1/500 | 13,41-15,13 | 14 |
| Chinalizarin | 0,325 | $5 \pm 0,35$µgB | 2,0 | 1/500 | 13,27-15,27 | 14 |
| Karminsäure-$Ca(OH)_2$ | 0,200 | $5 \pm 0,30$µgB | 200 | 1/5 | 0,13- 0,15 | 0,14 |
| Destill. Meth. | 0,345 | $5 \pm 0,75$µgB | 1000 | 1 | 0,024-0,032 | 0,028 |

Die beiden letzten Kolonnen von Tabelle 47 sollen illustrieren, dass für das Schlussresultat nicht zu viele Dezimalen geschrieben werden dürfen. Man wird sich unseres Erachtens auf die Angabe von 2 Zahlen beschränken müssen. Eine Zahl ist gesichert, die zweite ist angenähert.

Als Illustration zur relativen Standardabweichung sollen in Tabelle 48 Resultate von Wasservorkommen, welche zu verschiedenen Zeiten erhoben worden waren, angeführt werden.

Tabelle 48

Borgehalte gleicher Wasservorkommen, aber verschiedener Wasserproben

| Name der Quelle | Erhebungs-daten | Gesamt-mineral. mg/lt | mg $H_3BO_3$ pro lt | Mittel-wert | Abweich. v. Mittel-wert |
|---|---|---|---|---|---|
| Eglisau I | März 1968 | 2330 | 6,4 | | + 10 % |
| Natriumchlorid- | Jan. 1969 | 2224 | 5,5 | 5,8 | - 5 % |
| Wasser | April 1970 | 2468 | 5,5 | | - 5 % |
| Eglisau II | Dez. 1967 | 2600 | 5,6 | | - 7 % |
| NaCl | Jan. 1969 | 2704 | 6,2 | 6,0 | + 3 % |
| | April 1970 | 2641 | 6,2 | | + 3 % |
| Eglisau III | Dez. 1967 | 3876 | 7,5 | | - 1 % |
| NaCl | März 1968 | - | 7,6 | 7,6 | 0 |
| | April 1970 | 3364 | 7,9 | | + 4 % |
| Ramsach | Juni 1968 | 1368 | 0,22 | 0,22 | 0 |
| $CaSO_4$-Wasser | Juli 1970 | 1314 | 0,22 | | 0 |
| Gurnigel | Dez. 1970 | 1800 | 0,93 | 0,92 | + 1 % |
| $CaSO_4$-Wasser | Okt. 1971 | 1600 | 0,91 | | - 1 % |
| Zurzach $Na_2SO_4$- | Dez. 1968 | 987 | 2,8 | 2,6 | + 8 % |
| Wasser | Dez. 1970 | 1006 | 2,4 | | - 8 % |
| Trinkwasser | Juli 1968 | 56 | 0,045 | 0,048 | - 6 % |
| Lugano | August 1969 | 102 | 0,051 | | + 6 % |
| Trinkwasser | Juli 1968 | 330 | 0,070 | 0,063 | + 10 % |
| Lausanne | August 1969 | 320 | 0,056 | | - 10 % |
| Trinkwasser | Mai 1968 | - | 0,21 | | - 10 % |
| Basel | Juli 1968 | 370 | 0,23 | 0,23 | 0 |
| | Dez. 1969 | 285 | 0,24 | | + 5 % |

Die Abweichungen sind bei kleinen Bormengen, die zuerst angereichert werden müssen, grösser; direkt messbare Borgehalte sind leichter reproduzierbar. Die Konstanz der Mineralisation darf nicht ausser acht gelassen werden, sie kann besonders bei abgepumpten Quellen, wie Eglisau, ziemlichen Schwankungen unterliegen. Bei den Trinkwässern sind die Veränderungen in der Mineralisation von geringerem Ausmasse.

## 2. Die Nachweisgrenzen der Methoden

Zur Bestimmung und Berechnung der Nachweisgrenzen der von uns angewandten Analysenverfahren stützten wir uns auf die Arbeiten von H. Kaiser (1965).

Während die Empfindlichkeit sich vor allem auf die Steigung der Eichgeraden auswirkt, legt die Nachweisgrenze die kleinste noch mit Sicherheit messbare Konzentration fest. Die Nachweisgrenze kann mit dem optischen Begriff Auflösungsvermögen verglichen werden.

Lässt man ein Analysenverfahren leer ablaufen, d.h. mit einer Untersuchungslösung, der die zu messende Substanz nicht zugefügt worden ist, so erhält man nicht immer den genauen Wert Null, sondern die Ergebnisse schwanken um einen Mittelwert, der in Sonderfällen bei Null liegen kann. Gewöhnlich weisen die Reagenzien einen geringen Gehalt der gesuchten Substanz bereits auf, oder das Verhältnis Wasser/Reagens ist nicht ganz genau eingehalten worden. Man liest dann am Fotometer einen Wert ab, der einige Skalenteile über oder unter Null liegen kann. Bereits das Abpipettieren von 2 ml mit der gleichen Pipette unterliegt einer Abweichung von 0,7 % (bestimmt aus 10 Messungen). Auf die absolute Grösse der Blindwerte oder Nullablesungen kommt es gar nicht an, entscheidend ist vielmehr, ob sich der analytische Messwert genügend deutlich aus den zufälligen Schwankungen der Blindwerte heraushebt.

Die Blindwerte bewegen sich mit mehr oder weniger grosser Amplitude um ihr arithmetisches Mittel, den mittleren Blindwert, und damit kann das Analysenverfahren nicht beliebig kleine Mengen bestimmen. Der mittlere Blindwert und die mittlere Abweichung davon legen nun die Nachweisgrenze des Analysenverfahrens fest. Die Nachweisgrenze bedeutet also den kleinsten Gehalt, der noch mit Sicherheit gemessen werden kann.

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze lässt man das Analysenverfahren etwa 10 bis 20 mal leer ablaufen. Man bereitet 11 oder 21 Mischungen des Bor-Reagens mit borfreiem Wasser anstelle eines Trink- oder Mineralwassers. Das heisst, man bereitet 11 bis 21 Null-Lösungen. Da alle diese Proben gleich sind, kann man irgend eine als Referenz nehmen und alle andern gegen diese Referenz messen. Man notiert jedes Mal das Ausgangssignal, d.h. die Ablesung am Spektralfotometer. Das arithmetische Mittel der Abweichungen der einzelnen Blindwerte vom Mit-

tel $y_{Bl}$ wird hier mit $\sigma_{Bl}$ bezeichnet. Kaiser definierte den kleinsten Messwert:

$$y = y_{Bl} + 3\sqrt{2}\,\sigma_{Bl}$$

d.h. man bewegt sich bei der Messung genügend weit vom Streubereich, erst dann hat die Messung eine quantitative Aussagekraft. (Der Faktor $\sqrt{2}$ ist notwendig, da bei jeder Mess-Serie eine neue Referenzlösung angesetzt werden muss; die Wasser-Schwefelsäure-Mischung ist nicht haltbar). Aus der Analyseneichfunktion, d.h. aus der Eichkurve, kann der zu y gehörende Gehalt abgelesen oder berechnet werden. Dieser kleinste Gehalt heisst Nachweisgrenze. Die Nachweisgrenze legt über (und unter) dem Nullpunkt eine Zone der Unsicherheit fest. Messwerte, die in diese Zone fallen, haben keinen reellen Wert mehr: man weiss ja nicht, ob es sich um einen Blindwert oder einen Messwert handelt. Aus den Schwankungen der Null- oder Blindwerte geht hervor, dass der Wert Null überhaupt nicht genau bestimmt werden kann. Auf die Frage nach dem Gehalt einer Substanz kann immer nur die Angabe einer oberen Grenze gemacht werden, wenn die Substanz nicht gefunden wird; die Antwort Null gibt es nicht, es sei denn, man verfügte über ein Analysenverfahren, das noch 1 Atom oder Molekül erfassen könnte.

Bis herab zum kleinsten Messwert kann die Eichgerade den Ablesungen am Fotometer einen Gehalt (eben bis zur Nachweisgrenze) zuordnen. Unterhalb des kleinsten Messwertes ist das nicht mehr möglich. Kaiser hat nun für diesen Fall den Begriff der Garantiegrenze für Reinheit (GR) eingeführt: Die untersuchte Substanz ist mit Garantie reiner am gefragten Stoff als eine bestimmte Konzentration. Der zur Garantiegrenze für Reinheit gehörende Messwert ist definiert:

$$y_G = y_{Bl} + 6 \cdot \sigma_{Bl}$$

Messwerte unter dem kleinsten Messwert erlauben nur noch die Aussage, dass die Probe garantiert weniger Substanz enthält als die Analyseneichfunktion dem Wert $x_G$ zuordnet. Die Garantiegrenze verläuft also oberhalb der Nachweisgrenze. Die weitere Entfernung ist wegen der Varianz der Messung notwendig: Ein Messwert knapp unter dem kleinsten Messwert würde als nicht reell verworfen, dabei ist er nur infolge der Varianz unter die Nachweisgrenze gefallen. Die Antwort der Analyse, die gesuchte Substanz liege unterhalb der Nachweisgrenze, könnte also falsch sein. Deshalb kann die Analyse nur, - dann allerdings mit Garantie, - sagen, dass der Gehalt der gesuchten Substanz unter der Garantiegrenze für Reinheit liege.

Die Nachweisgrenze sagt also, welcher geringste Gehalt mit dem Analysenverfahren noch sicher nachgewiesen werden kann. Die Garantiegrenze

für Reinheit (GR) legt eine obere Schranke für den möglicherweise noch vorhandenen Gehalt der gesuchten Substanz fest, wenn das Ausgangssignal des Apparates unter dem des kleinsten Messwertes liegt.

Die Antwort wird in einem solchen Falle heissen: "... weniger als GR mg $H_3BO_3$/lt"(oder eventuell: "höchstens GR") und nicht "Null" oder "Gesucht und nicht gefunden" oder "Spur" oder "0 - GR". Die Nachweisgrenzen wurden bei allen Methoden bestimmt, sie sollen bei einer Methode eingehend abgehandelt und für die übrigen in Tabelle 51 angegeben werden. Abbildung 5 veranschaulicht die beiden definierten Begriffe (Beispiel: Karminsäure-Methode). Hier ist der unterste Teil der Eichgeraden stark vergrössert wiedergegeben. Die Kreise mit Kreuzen bedeuten die gemessenen Blindwerte. Der Bereich zwischen Abszisse und der Geraden k.M., dem kleinsten Messwert, ist die Zone der Unsicherheit. Die Gerade k.M. verläuft oberhalb des Streubereiches der gemessenen Blindwerte. Die Gerade G ist noch weiter von der Abszisse entfernt, damit ist die Sicherheit der durch die Garantiegrenze gemachten Aussage nahe bei 100 %.

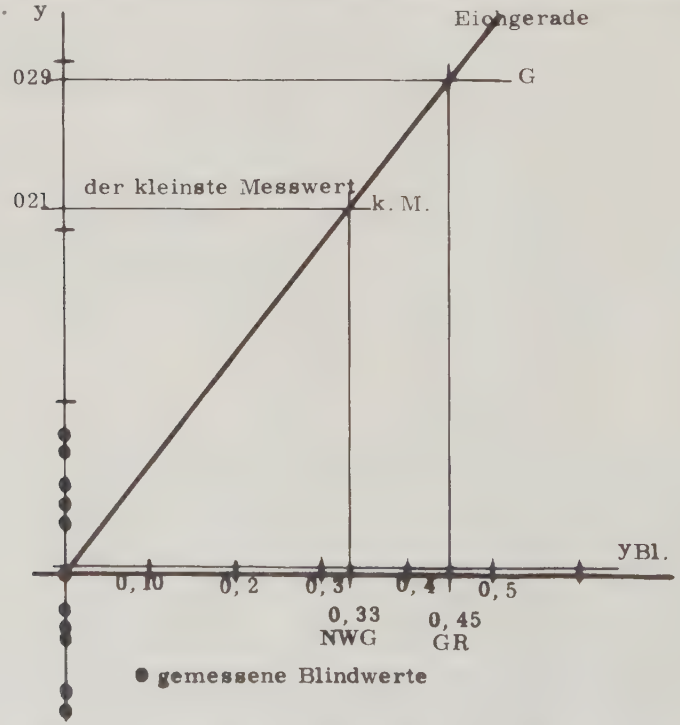



Abb. 5. Eichgerade, Blindwerte, Nachweisgrenze und Garantiegrenze für Reinheit. Beispiel Karminsäure-Fotometrie.

Die Bestimmung der Nachweisgrenze der Karminsäure-Methode ohne Anreicherung, nach Kaiser

Die Karminsäure-Methode wurde 18-mal leer laufen gelassen; d.h. wir bereiteten 18 Mischungen von reinem Wasser und Bor-Reagens. Eine beliebige Probe wird in die Referenzküvette des Fotometers gefüllt, und alle übrigen werden gegen diese Referenz gemessen. Damit erhält man 17 Null- oder Blindwerte. Tabelle 49 enthält die abgelesenen Exstinktionswerte und die dazugehörigen Abweichungen vom Blindwert-Mittel. Die Zahlen bedeuten Skalenteile.

Tabelle 49

Blindwerte und Abweichungen vom Blindwertmittel. Man rechnet mit den Ablesungen am Fotometer; für die Abweichungen sind nur die absoluten Beträge massgebend.

| Blindwerte: Exstinktion in Skalenteilen | Abweichungen von $x_{Bl} = 0,0003$ |
|---|---|
| - 0,004 | 0,0043 |
| + 0,005 | 0,0047 |
| + 0,004 | 0,0037 |
| - 0,002 | 0,0023 |
| - 0,007 | 0,0073 |
| + 0,007 | 0,0067 |
| 0,000 | 0,0003 |
| + 0,003 | 0,0027 |
| - 0,002 | 0,0023 |
| - 0,008 | 0,0083 |
| 0,000 | 0,0003 |
| - 0,004 | 0,0043 |
| + 0,008 | 0,0077 |
| + 0,008 | 0,0077 |
| - 0,008 | 0,0083 |
| - 0,003 | 0,0033 |
| + 0,008 | 0,0077 |

Summe von 17 Blindwerten: + 0,005 Summe der 17 Abweichungen: 0,0819

$y_{Bl} = 0,005 : 17 = 0,0003$ $\sigma_{Bl} = 0,0819 : 17 = 0,0048$

In Tabelle 49 ist $y_{Bl}$, der mittlere Blindwert, 0,0003, und das arithmetische Mittel der 17 Abweichungen ist $\sigma_{Bl} = 0,0048$. Daraus folgt für den kleinsten Messwert:

$$y: \quad 0,0003 + 3\sqrt{2} \cdot 0,0048 = \underline{0,021}$$

und für

$$y_G: \quad 0,0003 + \quad 6 \cdot 0,0048 = \underline{0,029}$$

Aus den gesammelten Messwerten ist die Eichfunktion der Karminsäure-Methode bekannt (s. Seite 75). Die Eichgerade ordnet der Ablesung 0,0641 µg Bor zu.

Zum kleinsten Messwert y = 0,021 gehört die Nachweisgrenze

$$NWG = \frac{0,021}{0,064} = 0,33 \text{ µg Bor}$$

Bei der Karminsäure-Methode werden 2 ml Wasser verwendet. Durch Umrechnung auf den Liter ergibt sich: "Mit der Karminsäure-Methode kann bis hinunter zu 0,33 µg B/2 ml = 164 µg B/lt = 0,66 mg $HBO_2$ = 0,94 mg $H_3BO_3$/lt gemessen werden, d.h. die Nachweisgrenze der Karminsäure-Methode liegt bei 0,9 mg $H_3BO_3$/lt".

Zur Ablesung $y_G$ = 0,029 gehört die Garantiegrenze für Reinheit:

$$GR = \frac{0,029}{0,064} = 0,45 \text{ µg Bor}$$

Durch Umrechnung auf den Liter ergibt sich:

0,45 µg B/2 ml = 225 µg B/lt = 0,91 mg $HBO_2$/lt = 1,3 mg $H_3BO_3$

Ablesungen unter 0,0143 werden nun nicht interpretiert als "... es konnte keine Borsäure gefunden werden ...", sondern: "Es kann, - allerdings mit Garantie, - nur gesagt werden, dass der Borgehalt unter 1,3 mg $H_3BO_3$/lt liegt".

Die Nachweisgrenze kann auch anschaulich gemacht werden durch Messungen sehr kleiner Bormengen. Tabelle 50 enthält Beispiele von Messungen bei der Nachweisgrenze und darüber.

Tabelle 50

Messung von Borgehalten oberhalb und bei der Nachweisgrenze (Karminsäure-Methode

| µg Bor gegeben | µg Bor gefunden | Fehler |
|---|---|---|
| 10,0 | 10,10 | 1 % |
| 5,0 | 5,0 | 0 |
| 2,0 | 2,10 | 5 % |
| 2,0 | 2,04 | 2 % |
| 1,0 | 1,04 | 4 % |
| 1,0 | 1,08 | 8 % |
| 1,0 | 1,0 | 0 |
| 0,50 | 0,56 | 12 % |
| 0,50 | 0,56 | 12 % |
| 0,50 | 0,56 | 12 % |
| 0,20 | 0,30 | 50 % |
| 0,20 | 0,17 | 15 % |
| 0,20 | 0,26 | 30 % |

Tabelle 50 zeigt, dass Gehalte bis zu 1 µg Bor mit einem Fehler von 0 bis höchstens 8 % bestimmt werden können; bei 0,5 µg beträgt der Fehler schon 12 %, was noch angehen kann, während die Abweichungen bei 0,2 µg bis zu 50 % ausmachen können. Tatsächlich liegt nun 0,2 µg bereits unter der mit dem Ansatz von Kaiser bestimmten Nachweisgrenze von 0,33 µg Bor.

Tabelle 51 enthält die auf gleiche Weise ermittelten Nachweisgrenzen und Garantiegrenzen für Reinheit der von uns angewandten Bormessmethoden.

Tabelle 51

Nachweisgrenzen und Garantiegrenzen für Reinheit der Borbestimmungsmethoden

| Methode | Anzahl Blindwerte | ml Wasser | Nachweisgrenzen | Garantiegrenzen für Reinheit |
|---|---|---|---|---|
| a. Methoden ohne Anreicherung | | | | |
| Dianthrimid | 9 | 2,5 | 0,4 µg B/2,5 ml = 0,9 mg $H_3BO_3$ pro lt | 0,8 µg B/2,5 ml = 1,8 mg $H_3BO_3$ pro lt |
| Karminsäure | 17 | 2 | 0,32 µg B/2 ml = 0,9 mg $H_3BO_3$ pro lt | 0,45 µg B/2ml = 1,3 mg $H_3BO_3$ pro lt |
| Chinalizarin | 10 | 2 | 0,9 µg B/2 ml = 2,6 mg $H_3BO_3$ pro lt | 1,3 µg B/2ml = 3,2 mg $H_3BO_3$ pro lt |
| b. Methoden mit Anreicherung | | | | |
| Eindampfen und Karminsäure-Fotometrie | 9 | 200 | 0,6 µg B/200ml = 0,017 mg $H_3BO_3$ pro lt | 1 µg B/200ml = 0,03 mg $H_3BO_3$ pro lt |
| Eindampfen, Destillation und Dianthrimid-Fotometrie | 40 | 1000 | 4 µg B/1000 ml = 0,023 mg $H_3BO_3$ pro lt | 4,3 µg B/1000ml = 0,025 mg $H_3BO_3$ pro lt |

Schon bei der Berechnung der relativen Standardabweichung hat sich gezeigt, dass die Chinalizarin-Reaktion für kleine Gehalte sehr ungenau wird. Sie arbeitet nur bis zu Gehalten von 5 µg Bor befriedigend, und sie kann nur zur Kontrolle Bor-reicher Systeme herangezogen werden. Bei den Anreicherungs-Verfahren liessen sich die Nachweisgrenzen durch die Verwendung grösserer Wassermengen weiter absenken, es

ist aber Vorsicht geboten, die Störeinflüsse nehmen zu. Beide Anreicherungsmethoden genügten mit den angegebenen Wassermengen von 200 ml bei der Karminsäure-$Ca(OH)_2$-Methode und von 500 - 1000 ml bei der Destillationsmethode für alle bis jetzt vorgekommenen Borgehalte in Wässern. Die Karminsäure-$Ca(OH)_2$-Methode leistet wohl gleichviel, ist aber störanfälliger als die Destillationsmethode, weil eben das Bor von den begleitenden Wassersalzen nicht abgetrennt wird. Die Destillationsmethode erlaubt die Verarbeitung grösserer Wassermengen. Durch die notwendigen "absoluten" Chemikalien (s. Seite 49) wird der Störpegel der Methode heraufgesetzt. Man wird eine Wasserprobe nach Möglichkeit immer mit beiden Methoden untersuchen.

Die Bedeutung der Nachweisgrenzen sei in Tabelle 52 erläutert. Sie enthält 4 Beispiele von Quellen, welche mit direkten Methoden ohne Anreicherung untersucht und nachher mit der Destillationsmethode überprüft worden sind.

Tabelle 52

Borgehalte, ermittelt mit direkter Fotometrie im Vergleich zu den Werten einer Anreicherungsmethode

| 1 Name der Quelle | 2 Direktmethode | 3 ihre Nachweisgrenze mg $H_3BO_3$ pro lt | 4 verwendete Wassermenge | 5 Ablesung am Fotometer Skalenteile | 6 aus Eichkurve ermittelte Bormenge µg B | 7 Umrechn. auf den lt und in mg $H_3BO_3$ | 8 Messung nach Verarbeitung einer grösseren Wassermenge mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aproz | Dianthrimid | | 2,5 | 0,002 | 0,030 | 0,068 | |
| " | " | | 2,5 | 0,004 | 0,060 | 0,14 | |
| " | " | | 2,5 | 0,000 | 0 | 0 | 0,077 |
| " | " | 0,9 | 2,5 | -0,003 | - | - | |
| Knutwil | " | | 2,5 | 0,012 | 0,21 | 0,47 | 0,15 |
| Gontenbad | " | | 2,5 | 0,009 | 0,16 | 0,36 | |
| " | " | | 2,5 | 0,016 | 0,29 | 0,66 | 0,12 |
| Adelboden | Karminsäure | 0,9 | 2,0 | 0,011 | 0,17 | 0,48 | 0,15 |

Tabelle 52 zeigt, was man bei kritikloser Interpretation der Ablesungen am Fotometer erhalten kann. Die daraus errechneten Borgehalte in Kolonne 7 sind meistens viel zu hoch, können natürlich rein zufällig richtig liegen, wie es beim ersten Beispiel von Aproz der Fall ist. Die Resultate in Kolonne 7 fallen bereits durch ihre starken Streuungen auf. Sie liegen nun unter den in Kolonne 3 angegebenen Nachweisgrenzen. Aus der vor-

her abgeleiteten Garantiegrenze für Reinheit sind jetzt nur die Aussagen erlaubt:

Die Wässer von Aproz, Knutwil und Gontenbad enthalten pro Liter garantiert weniger als 1, 8 mg $H_3BO_3$/lt, und das Wasser von Adelboden enthält garantiert weniger als 1, 3 mg $H_3BO_3$/lt. Diese Aussagen werden nachher durch Versuche mit grösseren Wassermengen bestätigt und präzisiert, Kolonne 8.

3. Der Vergleich der Resultate verschiedener Methoden mit andern Autoren

Wir waren bestrebt, die Wasserproben möglichst mit mehreren Methoden zu analysieren, damit ergibt sich eine gegenseitige Ueberprüfung der Messmethoden. Tabelle 53 enthält eine Zusammenstellung von Resultaten einiger Wasserproben, deren Borgehalte auf zwei oder mehrere Arten bestimmt worden sind.

Tabelle 53

Quellen, die mit mehreren Methoden analysiertwurden; alle Resultate in mg $H_3BO_3$/1t

| Name der Quelle und Angaben über Zusammensetzung od. Temp. | Fotometrie ohne Anreicherung | | | Fotometrie nach Anreicherung | | Mannitborsäuretitrat. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Dianthrim. | Karm. säure | Chinaliz. | Karm. säure $Ca(OH)_2$ | Destill. | |
| Ragaz, Akratotherme | 2,3 | - | - | 2,3 | - | - |
| Rhäzüns $Ca(HCO_3)_2$ | 6,0 | 5,2 | 5,6 | - | - | - |
| Eptingen, $CaSO_4$ | 1,1 | - | - | 1,3 | - | - |
| Leuk, $CaSO_4$-Therme | 1,0 | - | - | 0,7 | - | - |
| Meltingen, $CaSO_4$ | 1,5 | - | - | 1,7 | 1,3 | - |
| Peiden $CaSO_4$+$Na_2SO_4$ | 4,5 | 4,7 | 4,6 | - | - | - |
| Ramsach $CaSO_4$ | - | - | - | 0,22 | 0,21 | - |
| Schinznach-Bad $CaSO_4$ + NaCl | 3,4 | 3,0 | - | - | - | - |
| Heustrich, $NaHCO_3$ + $H_2S$ | 5,3 | 5,3 | 5,7 | - | - | - |
| Passugg Fortunatus $NaHCO_3$ | 39 | 38 | - | - | 37 | 31 |
| Passugg Ulricus $NaHCO_3$ | 32 | 31 | - | - | - | - |
| Scuol-Tarasp-Vulpera Emerita $NaHCO_3$ | 680 | 680 | 685 | - | - | 690 |
| Grenzach $Na_2SO_4$ | 10 | 10 | 8,5 | 10 | 12 | 9,0 |
| Lavey $Na_2SO_4$ | 12 | 12 | 11 | 11 | 12 | 12 |
| Zurzach $Na_2SO_4$ + $F^-$ | 2,9 | 2,8 | 2,9 | 3,0 | 2,3 | - |
| Birmo $MgSO_4$ +$Na_2SO_4$ | 58 | 51 | 59 | 52 | 53 | 52 |
| Baden $CaSO_4$+ NaCl | 20 | 22 | - | - | - | - |
| Bex NaCl + $H_2S$ | 6,2 | 6,3 | 5,5 | 6,6 | - | 6,0 |
| Eglisau NaCl | 7,5 | 7,6 | 8,9 | 8,3 | 7,5 | 6,8 |
| Lostorf NaCl + $H_2S$ | 12 | 13 | 10 | 12 | - | 12 |
| Säckingen Margarethen NaCl | 5,1 | 5,4 | - | - | 5,1 | - |
| Bex Rohsole | 26 | 30 | 32 | 35 | 24 | 30 |
| Schweizerhalle Rohsole | 32 | 30 | 28 | - | - | - |
| Bex Mutterlauge | 930 | 900 | 960 | - | 970 | 880 |
| Meerwasser Nordsee (Biomaris) | 25 | - | - | - | - | 25 |

Als endgültiges Analysenergebnis wurde das arithmetische Mittel aller Einzelbestimmungen gewählt. Tabelle 54 zeigt einige Fälle, wo es möglich war, unsere Resultate mit denjenigen anderer Autoren zu vergleichen.

Tabelle 54

Vergleich unserer Resultate mit denjenigen anderer Autoren

| Name der Quelle | Unsere Werte, umgerechnet in $HBO_2$ | Autor und Zitat | Wert in mg $HBO_2$/lt |
|---|---|---|---|
| Bath, England | 1,9 | J.P. Riley (1961) | 1,7 |
| Peiden | 3,3 | G. Nussberger (1937) | 2,6 |
| Schinznach | 2,3 | O. Gübeli | 2,02 |
| Rhäzüns | 4,0 | G. Nussberger (1937) | 3,6 |
| Zurzach | 2,0 | EAWAG Zürich | 1,7 |
| Scuol-Tarasp-Vulpera | | F.P. Treadwell 1900 | 597,18 |
| Luzius | 600 | O. Gübeli 1945 | 590,95 |
| Scuol-Tarasp-Vulpera | | F.P. Treadwell 1900 | 482,1 |
| Emerita | 490 | O. Gübeli 1945 | 487,58 |
| Ragaz | 1,6 | EAWAG Zürich | 1,4 |
| Rheinfelden Magden | 1,7 | Fr. Müller, Basel, 1921 | 1,6 |
| Meerwasser Mittelmeer | 21 | H. Bowen (1966) | 19 |
| " Nordsee | 18 | ohne Herkunftsangabe | |
| Bad Hall Tassilo | 73 | Paracelsus-Institut 1965 | 86,1 |
| Mira, Ungarn, $Na_2SO_4$-Wasser | 2,9 | Landesinst. f. allg. Hyg. Budapest, S. Papp | 3,5 |
| Karlsbader, Mühlbrunn | 3,2 | Baln. Forschungsinst. 1966 Ing. J. Konopriè | 2,7 |

F. Die vergleichende Beurteilung der Methoden für die Borbestimmung in Wässern

Die 5 ausgearbeiteten Borbestimmungsmethoden für Wässer können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- 3 Direktmethoden, d.h. solche ohne Anreicherungsschritt
- 2 Anreicherungsmethoden, wovon eine mit und eine ohne Abtrennungsstufe.

Tabellen 55 und 56 vergleichen die Messmethoden.

Tabelle 55

Vergleich der Leistungen der Methoden zur Wasseranalyse ohne Anreicherung

| Methode | Arbeitsaufwand | Gerätebedarf ausser Fotom. | Anzahl Reagenzien | Störungen | Rel. Stand. abw. | Nachweisgrenzen mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dianthr. | mässig | Trockenschrank | 1 | Nitrat | 9 % | 0,9 |
| Karminsre | mässig | | 3 | viel Nitrat | 6 % | 0,9 |
| Chinaliz. | gering | | 1 | Nitrat | 7 % | 2,6 |

Tabelle 56

Vergleich der Leistungen der Anreicherungsmethoden

| Methode | Arbeitsaufwand | Gerätebedarf ausser Fotom. | Anzahl Reagenzien | Störungen | Rel. Stand. abw. | Nachweisgrenzen mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Karminsre $Ca(OH)_2$ | mässig | Wasserbad | 3 | Nitrat + Fluor. | 6 % | 0,017 |
| Destill. | gross | Quarz-Dest. Apparatur Platinschalen, Oberflächenverdampfer | 6 | können beseitigt werden | 15 % | 0,023 |

Zu Tabelle 55 ist ergänzend zu bemerken, dass die Dianthrimid-Methode etwas umständlicher zu handhaben ist, da die Proben erhitzt werden müssen. Dieses Reagens ist auf Nitrat empfindlich. Der Vorteil der Dianthrimid-Methode ist darin gelegen, dass allfällige störende Einflüsse am Spektrum erkannt werden können.

Die Chinalizarin-Methode lieferte in einigen Fällen Werte (Tabelle 53), die von denjenigen der übrigen Methoden abwichen. Das Reagens wird durch Eisen und Fluorid beeinflusst, aber nicht durch Nitrat. Allfällige Störungen verändern das Chinalizarin-Spektrum nicht. Die Nachweisgrenze ist höher als die der übrigen Methoden.

Die Karminsäure-Methode ist rationell, wird nur durch Fluorid gestört, und die Nachweisgrenze liegt tief. Störungen sind im Spektrum sichtbar, wenn auch nicht so deutlich wie beim Dianthrimid.

Von den 3 bearbeiteten Farbreaktionen wird der Dianthrimid- und der Karminsäure-Reaktion die grösste Bedeutung zukommen.

Bei den Vorgehen mit Anreicherung (Tabelle 56) ist die Destillationsmethode in allen Fällen anwendbar. Die Karminsäure-$Ca(OH)_2$-Methode ist wohl weniger aufwendig, aber sie kann nur in besonderen Fällen zur Bestätigung der gefundenen Werte herangezogen werden.

Die Methoden sind in dieser Arbeit nicht kombiniert worden. Kombinationsmöglichkeiten sind nicht ausgeschlossen, müssten aber noch überprüft werden. Die Rückstände der mit $Ca(OH)_2$-Suspension eingedampften Proben wurden entweder ohne weitere Abtrennung mit dem Karminsäure-Reagens fotometriert oder der Destillation unterworfen, und im Destillat wurde das Bor immer mit dem Dianthrimid- oder Karminsäure-Reagens fotometriert.

Jede Methode hat ihre Vor- und Nachteile; mit abnehmendem Borgehalt steigt der Aufwand, ganz besonders dann, wenn ein Wasser viel Nitrat und Fluorid enthält.

Die Wahl der richtigen Borbestimmungsmethode richtet sich nach der Natur des zu untersuchenden Wassers. In dieser Arbeit (s. Seite 148) wird gezeigt, dass Mineralwässer mit Natrium als Hauptkation meistens direkt messbare Bormengen (also über 1 mg $H_3BO_3$/lt) enthalten. Mineral- und Trinkwässer mit Calcium als Hauptkation weisen meistens geringere Borgehalte auf, die zuerst angereichert werden müssen.

Der folgende Abschnitt G enthält die ausführlichen Anleitungen zu jeder Methode.

## G. Die ausführlichen Vorschriften zur Borbestimmung

Es sind Chemikalien der Firma E. Merck AG, Darmstadt D, verwendet worden. Gleichwertige Produkte anderer Firmen sollten ebenso geeignet sein.

Eichgrundlage: Borlösung mit 100 µg B/ml hergestellt durch Einwägen von 321,8 mg $B_2O_3$, erhalten durch Schmelzen von $H_3BO_3$ MERCK Nr. 165.

### 1. Blutproben

Zur Erhaltung der Homogenität sollten die Blutproben mit einer gerinnungshemmenden Substanz (1 mg Natriumcitrat $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2\ H_2O$ oder 2 mg Komplexon III pro ml Blut) versehen sein.

### a. Trockene Veraschung und Fotometrie

Prinzip: Die Blutprobe wird nach Alkalizusatz trocken verascht, in Salzsäure aufgenommen und mit Karminsäure fotometriert.

Reagenzien:
Calciumoxid MERCK Nr. 2109
Es werden 8 g eingewogen und mit Ionentauscherwasser zum Liter gefüllt.
Salzsäure 37 % (etwa 1,19) MERCK Nr. 317, davon Verdünnung 1 : 1
Karminsäure $C_{22}H_{20}O_{13}$ MERCK Nr. 211
Schwefelsäure 95 - 97 %, (etwa 1,84) MERCK Nr. 731
Es werden 250 mg Karminsäure pro lt Schwefelsäure eingewogen.

Spezialgeräte:
Spektrofotometer
IR-Oberflächenverdampfer aus Quarz, Typ "OV 200" der Firma Heraeus, sowie grosse Quarzschale $\phi$ 230 mm
Muffelofen
kleine Quarzschalen von 25 ml Inhalt, $\phi$ 35 mm
Kunststoffbecher mit Ausguss, Inhalt 150 ml, $\phi$ 60 mm, Nr. 22, von Firma Semadeni, Bern

Ausführung der Bestimmung: 0,5 bis 6 g Blut werden in die Quarzschale eingewogen, mit 2 ml $Ca(OH)_2$-Suspension vermischt und unter dem Oberflächenverdampfer vorgetrocknet. Die Proben werden in den kalten Muffelofen gestellt, und es wird langsam auf 600° aufgeheizt. Die Proben bleiben etwa 1 h bei dieser Temperatur, sie hinterlassen einen hellbraunen leichten Rückstand.

Dieser Rückstand wird mit genau 2 ml Salzsäure 1 : 1 und mit 10 ml Schwefelsäure übergossen. Nach dem Abkühlen, - Stehen in einer flachen Schale mit kaltem Wasser, - werden 10 ml Karminsäure-Reagens hinzugefügt, und das Gemisch wird in einen Kunststoff-Becher umgegossen. Durch mehrmaliges Hin- und Hergiessen von der Quarzschale in den Becher mischt man die Probe gut durch. Die Referenzprobe sowie 3 - 4 Kontrollproben werden auf gleiche Weise behandelt. Man misst nach 1/2 h Stehen bei 610 nm.

Berechnung: Der aus der Eichgeraden gefundene Borwert ist auf die Einwaage oder das Einmass umzurechnen. Umrechnung von µg/g in µg/ml durch Multiplikation mit 1,06.

Angabe der Resultate: Bor in µg/g oder µg/ml mit zwei Zahlen, unabhängig vom Dezimalkomma. Die relative Standardabweichung beträgt 18 %.

Bemerkungen: Eisen stört bei der für Blut üblichen Konzentration von 0,5 mg/g Blut nicht. (Geprüft bis 3 mg $Fe^{3+}$).

Literatur: G. Gerloff (1968); J. Hatcher (1950).

b. Trichloressigsäure-Fällung und Fotometrie

Prinzip: Die Eiweissbestandteile des Blutes werden mit Trichloressigsäure (TCA) gefällt, und das Bor wird in der überstehenden klaren Lösung fotometrisch gemessen.

Reagenzien: Trichloressigsäure 50 g/100 ml Wasser MERCK Nr. 807
Salzsäure 37 %, (etwa 1,19) MERCK Nr. 317
Karminsäure $C_{22}H_{20}O_{13}$, MERCK Nr. 211
Schwefelsäure 95 - 97 % (etwa 1,84) MERCK Nr. 731
Es werden 250 mg Karminsäure pro lt Schwefelsäure eingewogen.

Spezialgeräte: Spektrofotometer
Zentrifugengläser mit Marke bei 9 ml
Kunststoffbecher mit Ausguss, Inhalt 150 ml, ∅ 60 mm, Nr. 22, von Firma Semadeni, Bern.

Aufnahme der Eichgeraden: Je 2 ml einer Bor-Eichlösung mit 1, 2, 3 und 5 µg Bor/ml werden in einem Kunststoffbecher mit 2 Tropfen Salzsäure (1,19) und 10 ml Schwefelsäure versetzt und zum Abkühlen in eine Schale mit kaltem Wasser gestellt. Nachher gibt man 10 ml Karminsäure-Reagens zu und fotometriert nach 30' langem Stehen bei 610 nm gegen die Referenzlösung, die auf gleiche Weise mit reinem Wasser hergestellt worden ist.

Ausführung der Bestimmung: 1 bis 4 g Blut werden in ein Zentrifugenglas eingewogen oder abpipettiert und mit reinem Wasser auf 9 ml ergänzt. Es wird 1 ml TCA hinzugefügt und mit einem Nickelspatel gut umgerührt. Man zentrifugiert und entnimmt der klaren überstehenden Lösung 2 ml mit einer Pipette. Um weder Luft noch Zentrifugat anzusaugen, pipettiert man vor einem Spiegel, um die Lage der Pipette kontrollieren zu können. Die 2 ml = 1/5 der ursprünglichen Einwaage, werden nach der obigen für die Ermittlung der Eichkurve gegebenen Vorschrift weiterbehandelt.

Berechnung: Der aus der Eichgeraden gefundene Borwert ist mit 5 zu multiplizieren und auf die Einwaage oder das Einmass umzurechnen. Umrechnung von µg/g in µg/ml durch Multiplikation mit 1,06.

Angabe der Resultate: Bor, in µg/g oder µg/ml, mit zwei Zahlen, unabhängig vom Komma. Die relative Standardabweichung beträgt 10 %.

Literatur: F. Konikowski (1965); J. Hatcher (1950).

2. Harnproben

Prinzip: Die Harnprobe wird mit Salzsäure, Schwefelsäure und Perhydrol gekocht und anschliessend mit Karminsäure fotometriert.

Reagenzien: Perhydrol MERCK Nr. 7209
Salzsäure 37 % (etwa 1,19) MERCK Nr. 317
Karminsäure $C_{22}H_{20}O_{13}$ MERCK Nr. 211
Schwefelsäure 95 - 97 % (etwa 1,84) MERCK Nr. 731
Es werden 250 mg Karminsäure pro lt Schwefelsäure eingewogen.

Spezialgeräte: Spektrofotometer
Reagensgläser aus Quarzglas
Kunststoffbecher mit Ausguss, Inhalt 150 ml, $\emptyset$ 60 mm, Nr. 22 von Firma Semadeni, Bern

Aufnahme der Eichgeraden: s. Abschnitt 1 b. (Trichloressigsäure-Methode).

Ausführung der Bestimmung: 2 ml Harn werden im Quarzglas mit 2 Tropfen Salzsäure, 10 ml Schwefelsäure und 2 - 3 Tropfen Perhydrol versetzt. Man bestimmt das Gewicht auf der Tarierwaage. Durch kurzes Aufkochen über freier Flamme wird das System farblos, beim Weitererhitzen kann wieder eine leichte Gelbfärbung entstehen. Man gibt erneut 1 - 2 Tropfen $H_2O_2$ zu, und beim Weiterkochen bleibt die Probe endgültig farblos. Das fehlende Gewicht wird mit reinem Wasser ausgeglichen. Nach dem Abkühlen fügt man 10 ml Karminsäure-Lösung zu und fotometriert nach 30' Stehen bei 610 nm.

Berechnung: Der gefundene Borgehalt ist auf das Einmass umzurechnen.

Angabe der Resultate: als Bor in µg/ml mit 2 Zahlen, unabhängig vom Dezimalkomma. Die relative Standardabweichung beträgt 6 %.

Literatur: J. Hatcher (1950).

3. Wässer

Die Wasserproben werden in Kunststoffflaschen gefasst und aufbewahrt. Es ist keine Konservierung durch Säure oder Alkali notwendig.

a. Die direkten fotometrischen Methoden ohne Anreicherung

Anwendungsbereich: Trink- und Mineralwässer, deren Leitfähigkeit 700 µS/cm übersteigt und die als Kation vorwiegend Natrium enthalten, somit auch Meerwasser, Rohsolen und Mutterlaugen. Messbereich: 1 - 15 µg Bor, d.h. 3 - 45 mg $H_3BO_3$/lt. Die Bemerkungen über die störenden Bestandteile stehen am Schluss der einzelnen Methoden.

Prinzip: Die 3 Anthrachinon-Derivate 1, 1'-Dianthrimid, Karminsäure und Chinalizarin bilden mit Bor blaugefärbte Komplexe.

Reagenzien: Schwefelsäure 95 - 97 % (etwa 1, 84) MERCK Nr. 731
1, 1-Dianthrachinoylamin oder 1, 1'-Dianthrimid $C_{28}H_{15}O_4N$ MERCK Nr. 2897. Es werden 140 mg pro Liter Schwefelsäure eingewogen.
Salzsäure 37 % (etwa 1, 19) MERCK Nr. 317
Karminsäure $C_{22}H_{20}O_{13}$ MERCK Nr. 211. Es werden 250 mg Karminsäure pro Liter Schwefelsäure eingewogen.
1, 2, 5, 8-Tetrahydroxyanthrachinon (Alizarinbordeaux, Chinalizarin) $C_{14}H_8O_6$ MERCK Nr. 8126. Es werden 22, 5 mg Chinalizarin in 500 ml Schwefelsäure eingewogen (nicht 0, 45 % ! Druckfehler im Handbuch von O. Koch, 1964).

Spezialgeräte: Spektrofotometer
Trockenschrank 50 - 80°
Kunststoffbecher mit Ausguss, Inhalt 150 ml, ϕ 60 mm, von Firma Semadeni, Bern.
Flache Schale zum Kühlen der Proben.

Ausführung der Bestimmungen:

a) Dianthrimid-Reaktion

2, 5 ml des zu untersuchenden Wassers werden in einen Kunststoffbecher pipettiert und mit 17, 5 ml Dianthrimid-Reagens vermischt. Die Proben bleiben 1 h bei 80° im Trockenschrank und werden nachher 3/4 h zur Abkühlung beiseite gestellt. Man fotometriert bei 620 nm in der 1-cm-Küvette gegen die Referenzlösung, die aus Ionentauscherwasser mit Reagens hergestellt worden ist. Da die Dauer und Intensität des Erhitzens nicht genau reproduzierbar sind, lässt man bei jeder Serie 3 -4 Eichlösungen mitlaufen und wertet die Ablesungen mit dem jeweiligen Serieneichwert aus.

Berechnung: 1 µg B/2, 5 ml = 400 µg B/1t.

Umrechnungsfaktoren: 1 µg B = 0, 00572 mg $H_3BO_3$ = 0, 00405 mg $HBO_2$

Angabe der Resultate: als mg $H_3BO_3$ (Orthoborsäure) pro Liter, mit zwei Zahlen, unabhängig vom Komma. Die relative Standardabweichung beträgt 9 %.

Nachweisgrenze: 0, 9 mg $H_3BO_3$/1t

| | |
|---|---|
| Garantiegrenze für Reinheit: | Ergebnisse unter 0, 9 mg $H_3BO_3$/1t bedeuten: weniger als 1, 8 mg $H_3BO_3$/1t. |
| Bemerkungen: | Nitrat stört ab 0, 25 mg $NO_3^-$/1t<br>Eisen stört nicht (geprüft bis 1600 mg $Fe^{3+}$/1t)<br>Fluorid stört ab 4 mg $F^-$/1t |
| Literatur: | H. Baron (1954); O. Koch (1964). |

β) Karminsäure-Reaktion

2 ml des zu untersuchenden Wassers werden mit 2 Tropfen Salzsäure 1, 19 und 10 ml Schwefelsäure (1, 84) im Polyaethylen-Becher zum Kühlen in eine flache Schale mit kaltem Wasser gestellt. Nachher gibt man 10 ml Karminsäure-Reagens zu und fotometriert nach 45' langem Stehen in der 4-cm-Küvette bei 610 nm gegen die Referenzlösung, die auf gleiche Weise mit Ionentauscherwasser hergestellt worden ist. Es ist vorteilhaft, 2 -3 bekannte Borwerte zur Kontrolle der reproduzierbaren Eichgeraden mitlaufen zu lassen.

| | |
|---|---|
| Berechnung: | 1 µg B/2 ml = 500 µg B/1t |
| Umrechnungs-faktoren: | 1 µg B = 0, 00572mg $H_3BO_3$ = 0, 00405 mg $HBO_2$ |
| Angabe der Resultate: | als mg $H_3BO_3$ (Orthoborsäure) pro Liter, mit zwei Zahlen, unabhängig vom Komma. Die relative Standardabweichung beträgt 6 %. |
| Nachweisgrenze: | 0, 9 mg $H_3BO_3$/1t |
| Garantiegrenze für Reinheit: | Ergebnisse unter 0, 9 mg $H_3BO_3$/1t bedeuten: weniger als 1, 3 mg $H_3BO_3$/1t. |
| Bemerkungen: | Nitrat stört nicht (geprüft bis 32 mg $NO_3^-$/1t.<br>Eisen stört nicht (geprüft bis 1600 mg $Fe^{3+}$/1t.<br>Fluorid stört ab 4 mg $F^-$/1t. |
| Literatur: | J. Hatcher (1950); O. Koch (1964). |

γ) Die Fotometrie mit Chinalizarin

2 ml Probelösung werden im Becher mit 20 ml Chinalizarin-Reagens versetzt, durch Umschwenken vermischt und in einer Schale mit kaltem Wasser 20 ' stehen gelassen. Man fotometriert gegen die Referenzlösung, die aus 20 ml Reagens und 2 ml Ionentauscherwasser hergestellt worden ist, in der 1-cm-Küvette bei 620 nm. Man lässt 2 - 3 Eichlösungen zur Kontrolle der reproduzierbaren Eichgeraden mitlaufen.

Berechnung: 1 µg B/2 ml = 500 µg B/lt

Umrechnungsfaktoren: 1 µg B = 0,00572 mg $H_3BO_3$ = 0,00405 mg $HBO_2$

Angabe der Resultate: als mg $H_3BO_3$ (Orthoborsäure) pro Liter, mit zwei Zahlen, unabhängig vom Komma. Die relative Standardabweichung beträgt 7 %

Nachweisgrenze: 2,6 mg $H_3BO_3$/lt

Garantiegrenze für Reinheit: Ergebnisse unter 2,6 mg $H_3BO_3$ bedeuten weniger als 3,2 mg $H_3BO_3$/lt

Bemerkungen: Nitrat stört nicht (geprüft bis 32 mg $NO_3^-$/lt)
Eisen stört ab 800 mg Fe/lt
Fluorid stört ab 8 mg $F^-$/lt

Literatur: D. McDougall (1952); O. Koch (1964).

b. Die direkte Titration des Bor-Didiolkomplexes

Anwendungsbereich: Wässer mit wenigstens 6 mg $H_3BO_3$/lt

Prinzip: Borsäure reagiert mit Sorbit oder Mannit zum stärker sauren Didiolkomplex und wird als solcher titriert.

Reagenzien: Methylrot-Indikator MERCK Nr. 6076
1 % in Aethanol in Tropfflasche
Natronlauge 0,1-n ) beide aus Oel-
Natronlauge ca, 1-n in Tropfflasche) lauge bereitet
Sorbit oder Mannit fest
Schwefelsäure 1-n oder 2-n in Tropfflasche

Spezialgeräte: pH-Meter
Magnet-Rührer und Kolbenbürette empfohlen.

Ausführung der Bestimmung: Die Wasserprobe wird mit 2 Tropfen Methylrot versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und aufgekocht. Wenn der Indikator wieder umschlägt, gibt man noch mehr Säure zu. Man lässt 1' weiter sieden, um das $CO_2$ zu vertreiben. Die Probe wird bedeckt zum Abkühlen beiseite gestellt. Man gibt einen Magnetrührer und die Glaselektrode hinein und stellt mit karbonatfreier Lauge genau auf pH 7,1. Man fügt 5 g Sorbit oder Mannit zu und titriert mit gestellter Natronlauge auf pH 7,1 zurück.

Berechnung: 1 ml 0,1-n NaOH = 1081 µg Bor = 6,173 mg $H_3BO_3$. Der gefundene Borwert ist auf das Einmass umzurechnen.

Angabe der Resultate: als mg $H_3BO_3$/lt; mit 3 Zahlen, unabhängig vom Komma. Die relative Standardabweichung beträgt 2 %.

Nachweisgrenze: Für Mineralwässer: ca. 6 mg $H_3BO_3$/lt

Bemerkungen: Grössere Eisenmengen stören (mehr als 100 mg $Fe^{3+}$ pro 50 ml Wasser)

Literatur: AOAC-Methoden (1965).

c. Die fotometrischen Methoden mit Anreicherung

a) Die Karminsäure-Calciumhydroxid-Methode

Anwendungsbereich: Es können an sich beliebige Wassermengen verarbeitet werden, bei Trinkwässern werden meistens 200 ml genügen, bei Mineralwässern weniger. Der Messbereich der Fotometrie beträgt 1 bis 12 µg Bor. Die abgemessene Wasserprobe kann die für Mineralwässer üblichen Salze enthalten, jedoch nicht mehr als

2 mg $Fe^{3+}$
0,1 mg $F^-$
0,2 mg $NO_3^-$

Prinzip: Grössere Wassermengen werden mit Calciumhydroxid-Suspension eingedampft. Die Fotometrie erfolgt mit dem Karminsäure-Reagens, aber unter Verwendung einer besonderen Eichgeraden.

Reagenzien: Calciumoxid MERCK Nr. 2109
Es werden 8 g eingewogen und mit Ionentauscherwasser zum Liter gefüllt.
Karminsäure $C_{22}H_{20}O_{13}$ MERCK Nr. 211
Schwefelsäure 95 - 97 % (etwa 1, 84) MERCK Nr. 731
Salzsäure 37 % (ca. 1, 19) MERCK Nr. 317
Es wird 1 g Karminsäure eingewogen und mit Schwefelsäure zum Liter gefüllt.
Schwefelsäure I: 760 ml $H_2SO_4$ (1, 84) werden zu 38 ml Wasser und 2 ml HCl (1, 19) gegossen.

Spezialgeräte: Spektrofotometer
Platinschalen (Weinschalen) von 100 ml Inhalt, $\phi$ 85 mm
Wasserbad
Kunststoffbecher mit Ausguss, Inhalt 150 ml, $\phi$ 60 mm, von Firma Semadeni, Bern.

Ausführung der Bestimmung: Bis 200 ml der Wasserprobe werden in einem 500-ml-Plasticbecher mit 20 ml Calciumhydroxid-Suspension angerührt. Dieses Gemisch wird in kleinen Portionen in der Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Als Referenzlösung dampft man gleichzeitig 20 ml $Ca(OH)_2$-Suspension allein in einem 150 ml Plasticbecher ein, ebenso werden einige bekannte Bormengen einer Eichlösung mit $Ca(OH)_2$ eingedampft. Nach dem Eintrocknen werden je 40 ml Schwefelsäure I dazugegeben, und die Proben bleiben mit einem Uhrglas bedeckt etwa 1/4 h unter zeitweiligem Umschwenken stehen. Dann werden 10 ml Karminsäurereagens hinzugefügt, und das Ganze wird in einen Kunststoffbecher umgegossen. Hin- und Hergiessen von der Schale in den Becher mischt die Probe durch. 1 1/2 h stehen lassen. Man fotometriert gegen die Referenz bei 610 nm in der 4-cm-Küvette. Die Eichgerade ist reproduzierbar.

Berechnung: Der aus der Eichgeraden ermittelte Borwert ist auf das Eichmass umzurechnen.

Umrechnungsfaktoren: 1 µg B = 0, 00572 mg $H_3BO_3$ = 0, 00405 mg $HBO_2$

Angabe der Resultate: als mg $H_3BO_3$ (Orthoborsäure) pro Liter, mit zwei Zahlen, unabhängig vom Komma. Die relative Standardabweichung beträgt 6 %.

Nachweisgrenze: 0,0034 mg $H_3BO_3$

Garantiegrenze für Reinheit: Ergebnisse unter 0,0034 mg $H_3BO_3$ bedeuten: weniger als 0,006 mg $H_3BO_3$

Literatur: D. Callicoat (1959).

β) Die Destillationsmethode

Anwendungsbereich: Wasserproben beliebiger Zusammensetzung, namentlich solche, deren Borgehalt unter 1 mg $H_3BO_3$/1t liegt und deren Eisen-, Fluorid- und Nitratgehalt hoch ist.

Prinzip: Das Wasser wird mit $Ca(OH)_2$ eingedampft, in Salzsäure aufgenommen und mit starker Natronlauge alkalisiert. Bei nitrathaltigen Proben wird Devarda-Legierung zugesetzt und das Wasser in der Quarzapparatur abgedampft. Das Bor wird als Methylester in eine glycerinhaltige alkalische Vorlage abdestilliert. Sie wird zur Trockne verdampft, und das Bor wird mit Dianthrimid-Reagens fotometriert.

Reagenzien:
Calciumoxid MERCK Nr. 2109
Es werden 8 g eingewogen und mit Ionentauscherwasser zum Liter gefüllt.
Devarda-Legierung MERCK Nr. 5341
Salzsäure 37 % (etwa 1,19) MERCK Nr. 317
5 % HCl: 135 ml HCl konz. + 865 ml entsalztes Wasser. Man füllt damit eine 250-ml-Spritzflasche.
Natriumhydroxid-Plätzchen MERCK Nr. 6498
12-n oder 5 % Lösung in Tropfflasche aus Polyaeth.
Methylrotindikator MERCK Nr. 6076
1 % in Aethanol, in Tropfflasche
Methanol + Aethanol; Qualität purum genügt
Glycerin MERCK Nr. 4094
Glycerin-Natronlauge: 10 ml Glycerin + 4 g NaOH MERCK mit reinem Wasser zum Liter füllen.
1,1'-Dianthrimid $C_{28}H_{15}O_4N$ MERCK Nr. 3897
Schwefelsäure 95 - 97 % (etwa 1,84) MERCK Nr. 731
Dianthrimid-Lösung: 140 mg pro 1t Schwefelsäure (1,84)

Spezialapparaturen und Geräte:

Mensuren aus Porzellan
Oberflächenverdampfer aus Quarz Typ "OV 200" und grosse Quarzschale, $\phi$ 230 mm, der Firma Heraeus
Wasserbad
Platinschalen (Weinschalen) $\phi$ 85 mm
Kunststoffbecher mit Ausguss, Inhalt 150 ml, $\phi$ 60 mm, Nr. 22, von Firma Semadeni, Bern.
Spatel aus Polyaethylen mit Stahleinlage
Trockenschrank
Spektrofotometer

Destillationsapparatur aus Quarzglas mit Kühlmantel aus Geräteglas (Firma Tewis Laborbedarf AG, Bern)

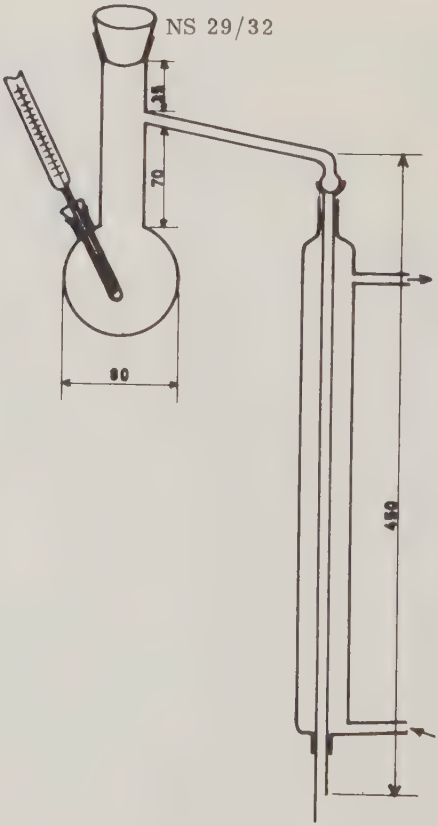



Abb. 6 Destillationsapparatur
Thermometertasche mit NS 19/26. Enthält Sumpf aus Quecksilber in welchen das Kontakthermometer eintaucht, gehalten durch Gummistopfen. Der Hg-Sumpf verbessert die Wärmeübertragung. Das Kontaktthermometer schliesst den Stromkreis einer Alarmglocke.

Ausführung der Bestimmung:

500 bis 1000 ml des zu untersuchenden Wassers mit etwa 4 bis 15 µg Bor werden mit 20 ml $Ca(OH)_2$-Suspension unter dem Oberflächenverdampfer in der Quarzschale zur Trockne verdampft: 1000 ml benötigen etwa 2 Stunden. Man lässt 1/2 h erkalten. Wassermengen von 200 bis 300 ml können auch im 500 ml-Plasticbecher mit 20 ml $Ca(OH)_2$-Suspension angerührt und in kleinen Portionen in der Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft werden. Das weitere Vorgehen bleibt sich gleich.

Die Eindampfrückstände werden in 5 % Salzsäure aufgenommen, d.h. mit der Säure aus der Spritzflasche sparsam abgespritzt. Die Schaumentwicklung ist gering. Eventuell reibt man den Rückstand mit dem Plasticspatel, das ist bei Wässern mit viel Calciumsulfat notwendig. Die salzsaure Lösung oder auch Suspension wird im Plasticbecher gesammelt, mit der konzentrierten Natronlauge auf Methylrot eben neutralisiert und in die Destillationsapparatur gegeben.

Wenn 100 ml der Wasserprobe genügen, - infolge hinreichend hohen Borgehaltes, - können diese auch mit 1 ml NaOH konz. direkt in den Destillationskolben gegeben werden.

Für alle Operationen wird immer wieder der selbe Becher verwendet. In der Destillationsapparatur wird nun aus der alkalischen Probe das Wasser abdestilliert. Man vergesse nicht, 5 - 6 poröse Siedesteine beizugeben. Vorhandenes Nitrat, mit dem fast in allen Wasserproben zu rechnen ist, muss jetzt zerstört werden. Deshalb werden noch etwa 200 mg Devarda-Legierung (1 kleines Nickel-Löffelchen gestrichen voll) zugegeben. Man engt bis auf 2 - 3 ml ein, die Wasserfraktion enthält noch kein Bor und wird verworfen. Die Temperatur steigt je nach dem Salzgehalt der Wasserprobe bis auf $120^{\circ}$, man richtet das Kontrollthermometer auf etwa $105^{\circ}$ ein und wird dann beim Erreichen der Temperatur automatisch alarmiert. Das Kühlerende taucht nicht in die Vorlage ein. Man lässt bis etwa $70^{\circ}$ erkalten.

Destillation des Methylesters: Der Plasticbecher wird unter das Kühlerende gestellt, das Rohr taucht bis zum Boden ein. 10 ml Glycerin-Natronlauge werden hineingegeben. Man misst etwa 70 ml Methanol ab, fügt 1 Tropfen Methylrot sowie 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure zu und giesst dies in den Destillationskolben. Der Kolben wird wieder erhitzt zur Destillation des Methylesters. Nachdem der Kolbeninhalt richtig durchgemischt ist, kann es notwendig sein, noch 1 - 2 Tropfen Salzsäure nachzugeben. Es wird destilliert, bis die Temperatur von 70 - 80° erreicht ist. Das Kontaktthermometer wird auf 80° eingestellt. Erhitzt man zu weit, kann das Destillat zurückgesaugt werden, und der Ansatz muss verworfen werden; infolge des Glycerins kann das Bor nicht mehr quantitativ ausgetrieben werden. Je nach Restwassergehalt ist das Destillationsgut fast trocken.

Eindampfen des Destillates: Das methanolhaltige Destillat kann im Plasticbecher selbst oder in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft werden. Das Glycerin hält das Bor fest, so dass keine Verluste zu befürchten sind. 3 oder 4 Kontrollwerte, die für jede Serie unerlässlich sind, sowie der Nullwert werden ebenfalls mit 10 ml Glycerin-Natronlauge eingedampft. Mit diesen Proben können auf gleiche Weise auch 10 bis 30 ml Wasser unbekannter Zusammensetzung zur Ermittlung des ungefähren Borgehaltes verarbeitet werden.

Die Fotometrie: Zu allen Rückständen werden 2,5 ml reines Wasser und 17,5 ml Dianthrimid-Reagens gegeben. Die Proben in der Platinschale werden gut umgeschwenkt und in den trockenen Plasticbecher zurückgegossen. Die Farbentwicklung vollzieht sich bei 80° im Trockenschrank, während 1 Stunde. Fotometrie bei 620 nm in der 1-cm-Küvette. Die Auswertung erfolgt mit dem jeweiligen Serieneichwert. Die Fotometrie der eingedampften Destillate kann ebensogut mit Karminsäure erfolgen.

Berechnung: Der aus der Eichgeraden ermittelte Borwert ist auf das Einmass umzurechnen.

Umrechnungsfaktoren: 1 µg B = 0,00572 mg $H_3BO_3$ = 0,00405 mg $HBO_2$

| | |
|---|---|
| Angabe der Resultate: | als mg $H_3BO_3$ (Orthoborsäure) pro Liter, mit zwei Zahlen, unabhängig vom Komma. Die relative Standardabweichung beträgt 15 %. |
| Nachweisgrenze: | 0,023 mg $H_3BO_3$ |
| Garantiegrenze für Reinheit: | Ergebnisse unter 0,023 mg $H_3BO_3$ bedeuten: weniger als 0,03 mg $H_3BO_3$ |
| Literatur: | G. Spicer (1958); H. Baron (1954). |

A. Die Schreibweise der Borsäure in den Mineralwasserberichten

Wie schon eingangs erläutert, kennt man zwei Borsäuren:

- Die Orthoborsäure ($H_3BO_3$) und
- die Metaborsäure ($HBO_2$), welche beim Erhitzen der o-Borsäure entsteht.

In den Wasseranalysen wurde seit Beginn dieses Jahrhunderts im deutschen Sprachgebiet das Bor als m-Borsäure angegeben, und wir fragten uns, ob eigentlich die wasserärmere Form in wässeriger Lösung wirklich existiere.

Man ist bestrebt, die in einem Mineralwasser gefundenen Substanzen im Analysenbericht so darzustellen, wie sie wirklich in der wässerigen Lösung vorliegen, wobei die Form vielfach eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration oder des Oxydationsgrades ist. Es ist für die physiologische Wirkung eines Mineralwassers sehr wesentlich, ob z.B. der Schwefel als $SO_4^{2-}$ oder $H_2S$ gelöst vorliegt. Silizium wird als $H_2SiO_3$ (Metakieselsäure) oder $H_4SiO_4$ (Orthokieselsäure), P als $HPO_4^{2-}$, C als $HCO_3^-$ und das Bor unter anderem als $HBO_2$ geschrieben.

Bei den meisten Wässern kann ein pH um 7 herum vorausgesetzt werden, dann gelten die gemachten Angaben, nur bei deutlich sauren und alkalischen Wässern wären die Resultate sinngemäss umzurechnen, d.h. das C z.B. wäre als $CO_2$ gelöst oder als $CO_3^{2-}$ wiederzugeben. Ferner kann bei einer Quelle vorausgesetzt werden, dass sich die gelösten Stoffe im Gleichgewichtszustand befinden.

Die Schreibweise des Bors in Mineralwasserberichten ist nicht einheitlich und lässt eine gewisse Unsicherheit in diesem Punkte ahnen.

In einem englischen Bericht (J.P. Riley 1961, Analyse des Mineralwassers von Bath) und in Italien (schriftliche Auskunft von A. Valente, Milano) wird das Bor als o-Borsäure $H_3BO_3$ aufgeführt, in Frankreich (Schriftliche Auskunft der Chambre Syndicale des Eaux Minérales, Paris) schreibt man das Bor als $B_2O_3$ oder B, offenbar in Analogie zur Gesteinsanalyse, wo ja die Elemente als Oxide gerechnet werden, oder entsprechend den Spurenelementen in biologischen Objekten, welche stets als Elemente angegeben werden; ebenso war es in einer amerikanischen Arbeit gemacht worden, als das Resultat einer Mineralwasser-Boranalyse einfach als B gerechnet war (G. Heggen 1944).

In Düngern wird, im Gegensatz zu Wasser und Gesteinen, das B zuletzt in Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ umgerechnet, das Bor wird in Form von Borax dem Boden zugeführt.

Die Angabe des Bors in Mineralwasserberichten als Metaborsäure scheint weit verbreitet zu sein: Deutschland, Oesterreich, Ungarn, Tschechoslovakei, die Schweiz und Spanien haben diese Schreibweise, die vermutlich aus Deutschland stammt (s. Abschnitt B) übernommen.

Wir begannen, an der Korrektheit der Schreibweise des Bors als Metaborsäure zu zweifeln und versuchten, abzuklären, woher diese Schreibweise kommt und ob sie die Verhältnisse in einem Mineralwasser der vorliegenden Konstitution entsprechend wiedergibt. In den Handbüchern für anorganische Chemie ist hierüber folgendes zu finden: Abegg (1906): "Aus Molekulargewichtsbestimmungen war bekannt, dass im Wasser $HBO_2$ oder $H_3BO_3$ sein müsse. Um zwischen diesen beiden zu entscheiden liegt bisher keine Möglichkeit vor". Gmelin (1926): "Metaborsäure löst sich leicht in W. In der wss. Lsg. findet ein Uebergang von $HBO_2$ in $H_3BO_3$ statt, wie sich aus der mit der Zeit wachsenden Geschwindigkeit der J-Ausscheidung aus Jodid-Jodatgemisch ergibt. Mit diesem Gemisch reagiert Metaborsäure nur langsam, Orthoborsäure dagegen viel schneller (J. Myers 1917)". Gmelin (1954): "$B_2O_3$, $HBO_2$ und $H_3BO_3$ bilden die gleiche wässerige Lösung". Es heisst aber nicht, welche Lösung in Frage kommt. Von verschiedenen Autoren (L. Kahlenberg (1896), M.v. Stackelberg (1937), G. Jander u. E. Blasius (1969)) wurde angenommen, dass $B_2O_3$ und $HBO_2$ in Wasser in $H_3BO_3$ übergehen; man gewinnt den Eindruck, dass diese Tatsache als Selbstverständlichkeit hingenommen werde, und es lohne sich gar nicht, sich näher damit zu befassen. Demzufolge konnte für diese Reaktion auch nirgends ein expliziter Beweis gefunden werden; der zitierte Passus aus dem Handbuch von Gmelin (1926) scheint uns wenig überzeugend zu sein; jedenfalls konnten wir die Versuche in der zitierten Arbeit von Myers nicht reproduzieren. Wir lösten kleine Mengen Kaliumjodid und Kaliumjodat in Wasser. Nach dem Zusatz frisch bereiteter Lösungen aus Ortho- und Metaborsäure erfolgte in beiden Fällen eine sofortige Jod-Ausscheidung.

B. Hintergründe der Schreibweise als Metaborsäure

Im 19. Jahrhundert wurde das Bor nur in vereinzelten Fällen in den Mineralwässern bestimmt, da noch keine rationellen Methoden zur Verfügung standen. A.v. Planta (1869) rechnete das Bor im Ragazer Wasser als $NaO \cdot 2\ BO_3$, er bezeichnete es als wasserfreies, borsaures Natron. F.P. Treadwell (1896) fand im Thermalwasser von Baden 0,014276 gr $Bo_2O_3$ ‰o (für B war offenbar auch das Symbol Bo gebräuchlich). Das nach der Methode von Gooch erhaltene Resultat rechnete er anschliessend in 0,015909 gr $Bo_4O_7$ ‰o (d.h. pro 10 lt) um.

S. Arrhenius (1887) ordnete in seiner Theorie der Lösungen der Orthoborsäure $B(OH)_3$ aus den Gefrierpunktsmessungen von Raoult den Aktivitätskoeffizienten Null zu, er nahm sie also ganz richtig als nicht dissoziiert an. L. Kahlenberg (1896) untersuchte Borsäurelösungen mittels Kryoskopie und Leitfähigkeitsmessungen. Er bewies mit der Ueberein-

stimmung der Gefrierpunktsdepressionen und der Leitfähigkeiten folgendes:

$4\ H_3BO_3 + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ Na^+ + 2\ H_2BO_3^- + 2\ H_3BO_3 + 2\ H_2O$

$Na_2B_4O_7 + 5\ H_2O \longrightarrow 2\ Na^+ + 2\ H_2BO_3^- + 2\ H_3BO_3$

In Worten ausgedrückt: eine Mischung von Borsäure und Natronlauge ergibt die gleichen Reaktionsprodukte wie die Hydrolyse der aequimolaren Borax-Lösung.

Kahlenberg hatte das Borsäure-Anion noch als $H_2BO_3^-$ geschrieben, seine Gleichungen gelten ebenso, wenn an Stelle des $H_2BO_3^-$ das wasserärmere Teilchen $BO_2^-$ oder das wasserreichere $B(OH)_4^-$ gesetzt wird.

Treadwell änderte zwei Jahre später die Bor-Schreibweise in seiner Analyse der Passugger-Mineralwässer: er wählte anstelle des $B_4O_7$ das einfachere $BO_2^-$-Teilchen In der Liste der Resultate bezeichnete er das $BO_2$ jedoch als Borsäure und gab daneben auch das "Atomgewicht" an: 42,92, diese Zahl bezieht sich auf $BO_2$. G. Nussberger machte es 1900 in seinem Analysenbericht der Val-Sinestra-Quellen ebenso: er gab die Resultate der Borbestimmungen einerseits als "Borsäure" mit der Formel $BO_2^-$ und daneben als Natriumborat - borsaures Natrium der Formel $NaBO_2$ an.

H S. Shelton (1903) fällte aus einer Lösung von $Na_2B_4O_7$ ein Silbersalz der Zusammensetzung $AgBO_2$, und er schloss aus diesem Befund sowie aus den Ergebnissen von Kahlenberg dass sich bei der Neutralisation von $H_3BO_3$ eher das $BO_2^-$-Ion bilde. (J. Hibben folgerte später (1938) aus den Ramanspektren verschiedener borathaltiger Systeme die Existenz des $BO_2^-$-Teilchens und lehnte Vorschläge für ein ringförmiges $B_3O_6$-Teilchen ab. N. Ingri u. a (1957) kamen durch elektrometrische Titrationen von Borsäure zur Erkenntnis, dass bis zu einer totalen Borkonzentration von B $\leq$O,O25-m nur monomolekulare Gebilde wie $B(OH)_3$ und $B(OH)_4^-$ vorhanden seien, bei höheren Gehalten gebe es polynukleare Spezies wie $B_3O_3(OH)_4^-$ u. ä. )

L. Grünhut (1904) zeigte mit Leitfähigkeitsmessungen, dass Borat neben freiem Kohlendioxid als freie Säure $H_3BO_3$ auftrete. Der Wendepunkt von $H_3BO_3$ zu $HBO_2$ liegt im einleitenden Kapitel "Besondere Grundsätze für die Darstellung der chemischen Analysenergebnisse" im Deutschen Bäderbuch von 1907: Der Verfasser, E. Hintz, bezog sich auf die soeben zitierte Arbeit von L. Grünhut (1904) und nahm die schwachen Säuren, Borsäure, Kieselsäure und Titansäure ebenfalls als undissoziiert an. Er schrieb: "Da über den Hydratationszustand dieser Säuren in wässeriger Lösung nichts Sicheres bekannt ist, so wählte man der Einfachheit halber die Metaformeln: $HBO_2$ $H_2SiO_3$, $H_2TiO_3$."

Durch die Nauheimer-Beschlüsse im Jahre 1911 wurde das $HBO_2$ allgemein anerkannt. Damals ist festgelegt worden, dass ein Wasser mit 5 mg $HBO_2$/1t als Mineralwasser zu gelten habe. Der Referent dieser Nauheimer Besprechungen, L. Grünhut, hatte in seiner für die Nauheimer Beschlüsse grundlegenden Arbeit "Was ist ein Mineralwasser?" (L. Grünhut 1911) 5 mg Metaborsäure als Grenzwert bestimmt, also den Vorschlag von E. Hintz übernommen.

Die Schreibweise als Metaborsäure ist heute weit verbreitet und sogar gesetzlich verankert. Die Schweiz hat wahrscheinlich diese Nauheimer-Beschlüsse 1936 als Vorlage für die eidgenössische Lebensmittelverordnung (LMVO) übernommen, wobei die Grenze auf 4 mg herabgesetzt wurde, aber die Angabe als Metaborsäure ist geblieben. (LMVO 1936, Art. 264, Buchstabe o). Spanien hat in seiner Lebensmittelgesetzgebung ebenfalls die Grenze von 4 mg $HBO_2$, die Zahl 4 lässt vermuten, dass dieser Wert ohne Vorbehalt von der Schweiz kopiert worden ist (Codigo Alimentario Español vom 27. September 1967).

Der Entschluss von E. Hintz, das Bor als Metaborsäure anzugeben, muss heute angezweifelt werden. Wir befassten uns eingehender mit der Frage nach dem Molekularzustand der Borsäure in Wasser. Eventuell muss hier eine bis jetzt geübte Schreibweise geändert werden.

## C. Die Frage der Konstitution der wässerigen Lösung von Borsäure

### 1. Die Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten

Bereits L. Kahlenberg (1896) fand für aequimolare Lösungen von $H_3BO_3$, $H_2B_4O_7$ (in Wirklichkeit hatte er ein Gemisch von $HBO_2$ und $B_2O_3$, s. Seite 18) und $B_2O_3$ den selben Gefrierpunkt; die 3 Substanzen bilden also die gleiche wässerige Lösung.

### 2. Die Sättigungskonzentrationen

Wir überlegten, dass die Betrachtung der gesättigten Lösungen aufschlussreich sein könnte: man setzt den Fall, es existiere sowohl eine wässerige Lösung von $HBO_2$ als auch eine solche von $H_3BO_3$. Es ist nun unwahrscheinlich, dass die beiden Systeme die gleiche Sättigungskonzentration aufweisen würden. Stellt man aber mit und ohne Kochen aus den beiden festen Säuren, die ja beide zugänglich sind, (s. Seite 18) eine gesättigte Lösung her, so findet man in den beiden überstehenden flüssigen Phasen den gleichen Borgehalt.

Die Gewinnung der Metaborsäure erfolgte durch Erhitzen von 5 g der käuflichen Ortho-Borsäure MERCK Nr. 165 in einer Platinschale im Trockenschrank bei 97°. Nach 16 Stunden war die errechnete Gewichtsabnahme eingetreten.

Für die Herstellung der erwähnten gesättigten Lösungen wurden in je 80 ml reines Wasser 4 g $H_3BO_3$ und 3 g $HBO_2$ eingewogen, durch Erhitzen in Lösung gebracht und 2 Tage stehen gelassen. In beiden Gefässen sahen die abgeschiedenen Kristalle gleich aus. Die überstehenden Lösungen wurden durch Titration und durch Bestimmen des Trockenrückstandes auf den Borgehalt analysiert.

Tabelle 57

Kontrolle der Borkonzentrationen

| | $H_3BO_3$-Lösung | "$HBO_2$"-Lösung |
|---|---|---|
| Titration von 10 ml der überstehenden Lösung nach Mannitzusatz | | |
| Laugenverbrauch | 74, 72 ml | 74, 70 ml |
| daraus berechnet mg $H_3BO_3$/10ml | 457, 444 mg | 459, 432 mg |
| Auswaage von 10 ml der überstehenden Lösung nach Eindampfen bei 50° | 456, 456 mg | 448, 452 mg |

Die selben Resultate erhält man ebenso, wenn man die gesättigten Lösungen ohne zu erhitzen herstellt.

Die beiden Systeme weisen also die gleiche Sättigungskonzentration auf, das bedeutet einen Hinweis für die Identität der wässerigen Lösungen von $H_3BO_3$ und $HBO_2$, über ihre Natur sagt dieser Versuch noch nichts aus.

3. Die Lösungswärmen

Ein weiteres Indiz stellen die Lösungswärmen dar: wenn $B_2O_3$, $HBO_2$ und $H_3BO_3$ eine identische wässerige Lösung bilden sollen, ist es plausibel, dass beim Auflösen dieser Substanzen in Wasser unterschiedliche Wärmetönungen beobachtet werden. In der Literatur (Gmelin 1954) konnten folgende Angaben gefunden werden:

Tabelle 58

Lösungswärmen von Borverbindungen (Gmelin 1954)
$\Delta H_{293}$ beim Auflösen in 500 Mol $H_2O$:

| | |
|---|---|
| 1 Mol $H_3BO_3$ | + 5, 30 kcal |
| 1 Mol $HBO_2$ | + 0, 56 kcal |
| 0, 5 Mol $B_2O_3$ | - 4, 0 kcal |

Mit fortschreitender Entwässerung nimmt demnach die Wärmetönung beim Wiederauflösen in Wasser zu, es ist also nicht ausgeschlossen, dass sich die Reaktion

$$HBO_2 + H_2O \longrightarrow H_3BO_3$$

beim Wiederauflösen der Metaborsäure abspielt.

4. Die Zusammensetzung der Kristallisate

Wenn die Borsäure als Metaborsäure gelöst vorläge, müsste sie sich beim Eindampfen der Lösung auch als solche abscheiden. Da sich die o-Borsäure bei 70° in m-Borsäure zu verwandeln beginnt, wurde als Eindampftemperatur 50° gewählt, damit das Produkt, das aus der Lösung auskristallisiert, keine Umwandlung erfuhr.

$H_3BO_3$, $HBO_2$ und $B_2O_3$ wurden eingewogen, mit genügend Wasser in Lösung gebracht und im Trockenschrank bei 50° langsam eingedunstet. Die Beurteilung der Konstitution erfolgte aufgrund der beobachteten Auswaagen (Tabelle 59).

Tabelle 59

Die Kristallisate von Borsäure-Lösungen

| | | | |
|---|---|---|---|
| Einwaage | 550 mg $H_3BO_3$ | 1970 mg $HBO_2$ | 4064 mg $B_2O_3$ |
| Umrechn. in $H_3BO_3$ | - | 2777 mg | 7237 mg |
| Umrechn. in $HBO_2$ | 389 mg | - | 5124 mg |
| Auswaage nach Eindampfen bei 50° | 536 mg | 2676 mg | 7178 mg |
| Bezogen auf $H_3BO_3$-Gewicht | 97,4 % | 96,3 % | 99,1 % |

In allen 3 Versuchen ist ein Gewicht erhalten worden, das am besten auf die Umrechnung des Ausgangsmaterials in Orthoborsäure passt. Das Bor scheidet sich also nur als $H_3BO_3$ aus der wässerigen Lösung aus und dürfte auch als solches in Lösung vorhanden sein.

5. Die Ramanspektren der Lösungen von $H_3BO_3$ und $HBO_2$

J. Hibben (1938) hat in seiner Arbeit unter anderem die Ramanspektren der festen und der in Wasser gelösten Orthoborsäure verglichen und als übereinstimmend befunden. Diese Publikation hat uns auf den Gedanken gebracht, die Frage nach der Konstitution der Borsäure in wässeriger Lösung mittels Ramanspektren abzuklären. In der Literatur konnte nicht gefunden werden, dass von Lösungen, die aus fester Ortho- und Meta-

borsäure hergestellt worden waren, je ein Ramanspektrum als Vergleich aufgenommen worden ist.

Zur Erforschung des inneren Baus von Molekülen kann die Ramanspektroskopie herangezogen werden. Es handelt sich hierbei um die spektrale Zerlegung des von einer Substanz ausgesandten Streulichtes. Lässt man monochromatisches Licht auf einen durchsichtigen Stoff, z.B. eine Flüssigkeit, einwirken, so werden die Lichtquanten mit den Molekülen dieses Stoffes zusammenstossen. Dabei gibt das Lichtquant Energie an die Substanz ab, und seine eigene Energie erfährt eine entsprechende Veränderung, das Licht wird im Spektrum an einem andern Ort erscheinen. Die von der Substanz aufgenommene Energie wird zur Anregung der als Kernschwingung bezeichneten Oszillationen der Atome im Molekülverband verbraucht; das durch den Zusammenprall der Lichtquanten mit den Substanzmolekülen erzeugte Ramanspektrum, d.h. die neu auftretenden Spektrallinien, müssen daher für bestimmte Atombindungen (C-C, C-H, N-H, C=O, B-OH, B=O) charakteristisch sein und Aussagen über deren Natur und über die räumliche Anordnung der Atome zulassen.

Wir stellten deshalb aus festem $HBO_2$ und $H_3BO_3$ je eine fast gesättigte Lösung her von aequimolarer Konzentration (0, 6-m $H_3BO_3$/lt). Wir wandten uns an das Physikalisch-Chemische Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, und Herr Prof. Dr. Hans Günthard erklärte sich freundlicherweise bereit, von beiden Lösungen ein Ramanspektrum aufzunehmen. Dabei zeigte sich, dass die beiden Systeme fast das selbe Bild ergeben.

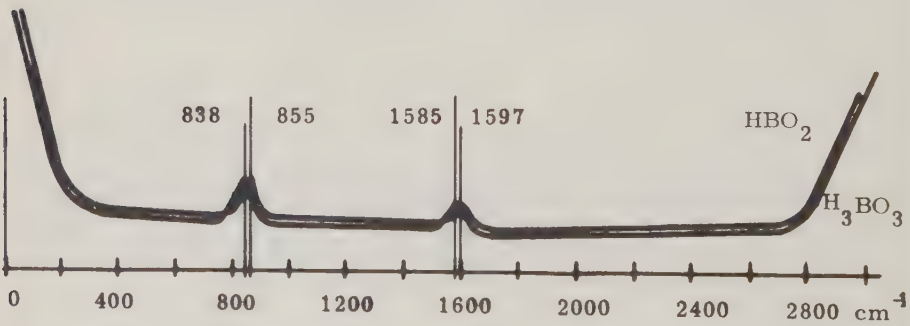



Abb. 7: Ramanspektren von Lösungen, hergestellt aus fester $H_3BO_3$ und $HBO_2$ in Wasser, beide ca. 0, 6-m.

Die geringen Verschiebungen dürften als Konzentrationseffekte zu deuten sein, und es kann angenommen werden, dass $HBO_2$ und $H_3BO_3$ die gleiche wässerige Lösung bilden.

D. Schlussfolgerungen

Die Vergleiche der Gefrierpunkte, Leitfähigkeiten, Sättigungskonzentrationen und Ramanspektren zeigen, dass

Ortho- und Metaborsäure die gleiche wässerige Lösung bilden.

Die Verfolgung der Lösungswärmen von $H_3BO_3$, $HBO_2$ und $B_2O_3$, die Zusammensetzung der Kristallisate der Lösungen der 3 Bor-Sauerstoff-Verbindungen und die von Hibben gefundene Uebereinstimmung der Ramanspektren der festen und gelösten Orthoborsäure lassen den Schluss zu, dass

in der wässerigen Lösung die Borsäure als vollständig hydratisiertes Molekül, eben als $H_3BO_3$ vorliegt.

Ein ganz geringer Bruchteil unterliegt davon der Protolyse, wobei das $B(OH)_4$-Ion entsteht. (s. Seite 22).

Wir schlagen deshalb vor, dass in den Berichten einer Wasseranalyse das Bor als Orthoborsäure, $H_3BO_3$, anzugeben sei.

Je nach Wasserstoffionen-Konzentration errechnen sich nun aus der Säurekonstanten von $6,6 \cdot 10^{-10}$ für $H_3BO_3$ in Lösung folgende Ionen und Moleküle, wobei im alkalischen Milieu gemäss den Untersuchungen von N. Ingri (1957) bis zur Konzentration von 0,025-m (d. h. 270 mg B/lt) mit der Existenz des $B(OH)_4^-$-Ions zu rechnen ist. (S. auch W. Fresenius 1930).

| | |
|---|---|
| bis pH 7,9 | nur $H_3BO_3$ (höchstens 5% $B(OH)_4^-$) |
| pH 7,9 - 10,5 | $H_3BO_3$ und $B(OH)_4^-$ |
| über pH 10,5 | nur $B(OH)_4^-$ (höchstens 5 % $H_3BO_3$) |

Bei der Bestimmung des Trockenrückstandes eines Trink- oder Mineralwassers wird bekanntlich der durch Eindampfen auf dem Wasserbad erhaltene Salzrückstand des zu untersuchenden Wassers bei 104°, 180° oder 240° nachgetrocknet Da sich nun die Orthoborsäure schon bei 70° in Metaborsäure umzuwandeln beginnt, liegt das als Orthoborsäure gelöste Bor im so behandelten Trockenrückstand als Metaborsäure vor. Für die rechnerische Kontrolle des Trockenrückstandes aus den Analysendaten ist demnach die bestimmte Orthoborsäure in Metaborsäure umzurechnen allerdings erst ab Gehalten von 20 mg $H_3BO_3$/lt. (Umrechnungsfaktoren s. Seite 2).

## V. BORSAEURE IN TRINK- UND MINERALWAESSERN

### A. Die Borgehalte der Trinkwässer

Der Borgehalt der Gesteine bewegt sich in der Grössenordnung von 0, 5 bis 100 mg B/kg; durch die langsame Verwitterung der borhaltigen Gesteine wie Turmalin liegt der Borgehalt der Böden in den gleichen Grössenordnungen. Etwa die Hälfte dieses Bors ist der Pflanze zugänglich, es wird dadurch von Regen und Sickerwasser zum Teil ausgewaschen. Zur Vorbeugung gegen Bor-Mangelkrankheiten, die bei Rüben-, Raps-, Obst- und Gemüsekulturen zu befürchten sind, werden dem Boden zusätzliche Bormengen in Form von Kunstdünger zugeführt. Durch die Ernte verschwindet ein grosser Teil dieses Bors, der Rest wird ebenfalls aus dem Boden weggeschwemmt. Diese allerdings geringen Mengen ausgeschwemmten Bors dürften in den Flüssen und Seen zu finden sein, ebenso das Bor aus den Bleichmitteln. Weitere Bormengen von geringem Ausmass kommen aus der Atmosphäre, dieses Bor rührt aus Kraterausbrüchen und aus dem Meere her. Tabelle 60 gibt an, welche Grössenordnungen in Sickerwässern, Quell- und Flusswässern zu finden sind.

Tabelle 60

Borgehalte von Wässern

| | µg Bor/lt | mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|
| Sickerwasser (F. Scheffer 1970) | 10 - 500 | 0, 06 - 3 |
| Drainage-Wasser einer Sumpfwiese (eigener Wert) | 25 | 0, 14 |
| Quellwässer (eigene Werte) | 7 - 13 | 0, 04 - 0, 07 |
| Flusswässer (eigene Werte) | 7 - 430 | 0, 04 - 2, 5 |
| Aus Flusswasser bereitetes Trinkwasser (eigene Werte) | 15 - 45 | 0, 086 - 0, 27 |

Quellwässer und erst recht aus Fluss- oder Seewasser aufbereitetes Trinkwasser enthalten messbare Bormengen, s. auch Tabelle 6, S. 9. Es stellte sich die Frage, ob in der Schweiz die Boraufnahme durch das Lebensmittel Trinkwasser einen wesentlichen Anteil der Boraufnahme aus der übrigen Nahrung darstellt und ob es in unserem Lande Gebiete mit borreichen und solche mit borarmen Trinkwässern gibt. Die Kenntnis des durchschnittlichen Borgehaltes von Trinkwasser ist ferner für seine Abgrenzung gegenüber Mineralwasser von Nutzen.

Um einen möglichst grossen Teil der schweizerischen Wohnbevölkerung zu erfassen, wurde in erster Linie das Trinkwasser der grösseren Schweizer Städte zur Beurteilung herangezogen, ferner Wasser von einigen Flüssen sowie von Ortschaften, das in geologischer Hinsicht von Interesse war.

Die Borwerte sind Mittel aus mehreren Versuchen; sie sind alle mit der Destillationsmethode (Seite 99) ermittelt worden. Einzelne Werte von nitratarmen Wässern konnten mit der Karminsäure-$Ca(OH)_2$-Fotometrie bestätigt werden. Die meisten Analysen sind durch Zusatzversuche überprüft worden (s. Tabelle 41).

## 1. Das Trinkwasser als Lebensmittel

### a. Die Borsäuregehalte der Trinkwässer

Die Proben wurden an öffentlichen Brunnen, sofern sie vom allgemeinen Versorgungsnetz gespiesen wurden oder von Hausleitungen nach genügend langem Fliessenlassen erhoben. Von jeder Wasserprobe wurde eine Kurzanalyse und zum Teil die Bestimmung weiterer Spurenelemente durchgeführt, worüber andernorts (vermutlich in den Mitt. Lebensmittelunt. Hyg.) zu berichten sein wird. Wir geben nur die Gesamtmineralisation wieder, ein Mass für die Härte des fraglichen Wassers.

Tabelle 61 enthält eine Zusammenstellung der Borsäuregehalte der Trinkwässer in grösseren Schweizer Städten. Die Resultate werden der Vollständigkeit halber als Bor und Orthoborsäure angegeben. Wie in Abschnitt IV erläutert, ist unseres Erachtens das Bor im Wasser als Orthoborsäure, $H_3BO_3$, gelöst,und deshalb werden die meisten Angaben auf diese Art gemacht.

Tabelle 61

Borgehalte der Trinkwässer der Schweizer Städte

| Name des Ortes | Herkunft des Wassers | B µg/lt | $H_3BO_3$ mg/lt |
|---|---|---|---|
| Basel | Versickertes Rheinwasser | 40 | 0,23 |
| Bern | Quellwasser Emmental | 9,3 | 0,053 |
| Burgdorf | Grundwasser " | 15 | 0,086 |
| La Chaux-de-Fonds | Quellwasser | 13 | 0,074 |
| Chur | Quellwasser | 12 | 0,068 |
| Frauenfeld | Grund-& Quellwasser | 45 | 0,25 |
| Genf | Genfersee | 12 | 0,068 |
| Lausanne | Genfersee | 11 | 0,062 |
| Lugano | Quellwasser | 7,4 | 0,042 |
| Luzern | See- und Quellwasser | 19 | 0,11 |
| Neuenburg | Quellwasser | 8,5 | 0,049 |
| St. Gallen | Bodenseewasser | 17 | 0,097 |
| Winterthur | Grundwasser Tösstal | 19 | 0,11 |
| Yverdon | Neuenburgersee | 19 | 0,11 |
| Zürich | Zürichsee | 18 | 0,10 |

Tabelle 61 - Fortsetzung

| Name des Ortes | Herkunft des Wassers | B µg/lt | $H_3BO_3$ mg/lt |
|---|---|---|---|
| Bellerive | Quellwasser Jura | 45 | 0,26 |
| Charmoille | " " | 11 | 0,063 |
| Densbüren, Haus Hochstrasser Asp | " " | 31 | 0,18 |
| Densbüren, Land Hochstrasser, ungefasst | " " | 13 | 0,074 |
| Les Fouchies | Quellwasser Jura | 36 | 0,21 |
| Goumois | " " | 8 | 0,045 |
| Seleute | " " | 15 | 0,076 |
| Schinznach-Dorf, Trinkwasser | " " | 33 | 0,19 |
| Soyhières, bei Delémont | " " | 13 | 0,074 |
| Weissenburg-Dorf (Simmental) | Quellwasser | 17 | 0,10 |
| Literaturangabe: Zürich (A. Stettbacher 1938) | | 11 | 0,062 |

Tabelle 61 enthält zum Vergleich mit unseren Messungen eine Literaturangabe des Borsäuregehaltes des Trinkwassers von Zürich. Diese Angabe liegt in der gleichen Grössenordnung.

Die 25 in Tabelle 61 aufgeführten Werte weisen ziemlich einheitliche Grössenordnungen auf: 20 davon liegen zwischen 0,049 und 0,11 mg $H_3BO_3$/lt. Gebiete mit borreichen Trinkwässern sind nicht erkennbar. Deshalb kann für das Trinkwasser der Schweiz der Mittelwert von

$$19\ \mu g\ B/lt = 0,076\ mg\ HBO_2/lt = 0,11\ mg\ H_3BO_3/lt$$

berechnet werden.

(Bei ausländischen Wässern können vereinzelt höhere Werte beobachtet werden. E. Schulek (1956) hatte im Trinkwasser der Stadt Budapest wohl einen ähnlichen Wert wie wir bei den Schweizer Trinkwässern gefunden: 0,096 mg $H_3BO_3$/lt, dagegen bestimmte R. Carlson (1968) in einem Trinkwasser in Kalifornien (USA) 3,8 mg $H_3BO_3$/lt, und wir massen im Trinkwasser der Stadt Bizerta (Tunesien) 0,37 mg $H_3BO_3$/lt).

Aus dem für die Schweiz angegebenen Mittelwert kann die tägliche Boraufnahme aus dem Trinkwasser berechnet werden.

b. Die tägliche Boraufnahme mit dem Trinkwasser

Die berücksichtigten Städte vertreten ca. 1,8 Millionen oder 29 % der schweizerischen Bevölkerung. Man nimmt für die folgende Berechnung den Wert 19 µg B/lt als für die ganze Schweiz zutreffend an und errechnet aus dem täglichen Verbrauch von ca. 2 Litern die tägliche Aufnahme von rund

$$38\ \mu g\ B = 0,15\ mg\ HBO_2 = 0,22\ mg\ H_3BO_3$$

aus dem Trinkwasser.

Zur Beurteilung dieser Angabe ist es notwendig, die tägliche Boraufnahme aus der festen Nahrung zu kennen. N. Kent (1941) gab die Menge von 10 - 20 mg Bor pro Tag an (s. Seite 11). Bei G. Bertrand (1913-1944) konnten wir für die meisten Nahrungsmittel Borgehalte finden, die unseres Erachtens zuverlässig sind, da einzelne seiner Werte durch neuere amerikanische Literatur (V. Sauchelli 1969) bestätigt werden. (S. Seite 15).

Tabelle 62 enthält den täglichen Konsum der wichtigsten Nahrungsmittel. Aus ihrem Borgehalt kann die tägliche Boraufnahme abgeschätzt werden.

Tabelle 62

Tägliche Aufnahme von Lebensmitteln und ihr Borgehalt

| Lebensmittel | Aufnahme pro Tag g Frischsubstanz | Borgehalt µg/g | Tägliche Boraufnahme µg B |
|---|---|---|---|
| Milch | 420 | 0,106-0,228 | 45 - 96 |
| Zucker | 115 | 0 | 0 |
| Fleisch | 170 | 0,9 -2,5 | 153 -425 |
| Brot | 340 | 6,3 | 2140 |
| Kartoffeln | 150 | 2 -4 | 300 -600 |
| Gemüse | 160 | 1,5 | 240 |
| Obst | 240 | 1,3 - 6,5 | 312-1560 |
| | | Summen: | 3190-5061 |
| | | Mittelwert: | 4126 |

In Tabelle 62 wird aus den am meisten konsumierten Lebensmitteln eine tägliche Boraufnahme von 3,2 bis 5,1, im Mittel 4,1, mg Bor pro Tag errechnet. Weitere Lebensmittel werden in nur geringer Menge aufgenommen, so dass sie auch bei hohen Borgehalten, - was unwahrscheinlich, - nicht ins Gewicht fallen dürften. Durch Betrachtung der täglichen renalen Ausscheidung sollte der gleiche Wert erhalten werden: Aus der Arbeit von M. Akagi (1962) kann erkannt werden, dass das aufgenommene Bor zu etwa 80 % wieder durch die Niere ausgeschieden wird. Wir bestimmten den Borgehalt einiger 24-h-Urinproben und fanden hier Gehalte von 3,5 mg Bor pro Liter (s. Seite 37). Die tägliche Harnabsonderung

betrug etwa 1 Liter, dies ist die übliche Menge. Aus der Angabe von Akagi kann von der ausgeschiedenen Menge die Einnahme zurückgerechnet werden; man erhält so die tägliche Aufnahme von 4, 4 mg Bor. Dieser Wert liegt in der Mitte des in Tabelle 62 angegebenen Intervalles. Die beiden Werte bestätigen sich also.

Th. Bersin (1963) erwähnte in seinem Buche, dass der Borbedarf der Ratte 0, 6 - 0, 8 µg B/Tag betrage. Würde man jetzt vom Lebendgewicht von 400 g der Ratte auf den Menschen von 60 kg umrechnen, benötigte der Mensch etwa 100 µg Bor pro Tag. Das Borangebot der Nahrung übersteigt natürlich diese berechnete Nachfrage bei weitem.

Die tägliche Aufnahme von Bor aus dem Trinkwasser bedeutet nur einen geringen Bruchteil der Aufnahme von rund 4 mg B aus der festen Nahrung: rund 1 Prozent. (Bei anderen Spurenelementen sind die Verhältnisse verschoben, z.B. Jod oder Fluor).

Im nächsten Abschnitt werden Zusammenhänge zwischen Borsäure gehalt und Gesamtmineralisation, Chloridgehalt, sowie Herkunft diskutiert.

## 2. Die Prüfung verschiedener Kriterien

### a. Gesamtmineralisation und Borsäure

In der Tabelle 61 fällt das Trinkwasser von Lugano als sehr borarm auf. Die geringe Härte der Trinkwässer im Tessin ist bekannt, und daraus folgt die Frage, ob zwischen Borgehalt und Gesamtmineralisation des betreffenden Wassers ein Zusammenhang existiert.

Wir verstehen unter Gesamtmineralisation die Summe der gelösten Bestandteile, wobei die temporäre Härte (acidimetrisch ermittelt) in $HCO_3^-$-Ion umgerechnet wird.

Einzelne Quellen wurden wiederholt geprüft, man wollte sich auch über die Reproduzierbarkeit der Bormessung vergewissern.

Tabelle 63 enthält die Gesamtmineralisation und Borgehalte einschliesslich der Wiederholungen. Daneben steht das mit 1000 multiplizierte Verhältnis Borsäure zu Gesamtmineralisation, m.a.W. wieviele Promille von der Gesamtmineralisation die Borsäure ausmacht.

Die Orte wurden nach abnehmendem Borgehalt angeordnet. Wiederholungen von Städten, die sich im Borgehalt kaum unterscheiden, werden beisammen gelassen.

Tabelle 63

Borsäuregehalt, Jahr der Entnahme, Gesamtmineralisation, Trinkwässer Schweiz

| Name des Ortes und nähere Bezeichnung der Wasserprobe | Jahr d. Entnahme | mg $H_3BO_3$ | Gesamtmineral. mg/lt | 1000. $H_3BO_3$ / Gesamtmin. |
|---|---|---|---|---|
| Frauenfeld Murkart | 1971 | 0,27 | 520 | 0,51 |
| " Widen | 1971 | 0,25 | 430 | 0,58 |
| " Mischwasser | 1969 | 0,25 | 476 | 0,52 |
| Bellerive Jura | 1970 | 0,26 | 680 | 0,38 |
| Basel | 1969 | 0,24 | 285 | 0,84 |
| " | 1968 | 0,22 | 372 | 0,59 |
| Les Fouchies | 1970 | 0,21 | 484 | 0,43 |
| Schinznach-Dorf | 1970 | 0,19 | 520 | 0,37 |
| Densbüren, Haus | 1970 | 0,18 | 490 | 0,37 |
| Frauenfeld, Quellwasser | 1971 | 0,14 | 550 | 0,25 |
| Luzern | 1969 | 0,11 | - | - |
| Winterthur | 1969 | 0,11 | 469 | 0,23 |
| Yverdon | 1969 | 0,11 | 150 | 0,73 |
| " | 1970 | 0,11 | 260 | 0,42 |
| Neuenburg, Seewasser | 1970 | 0,11 | 260 | 0,42 |
| Zürich | 1969 | 0,11 | 285 | 0,38 |
| " | 1968 | 0,091 | 281 | 0,32 |
| Weissenburg-Dorf | 1971 | 0,10 | 500 | 0,20 |
| St. Gallen | 1969 | 0,097 | 248 | 0,39 |
| Burgdorf | 1969 | 0,086 | 443 | 0,19 |
| Seleute | 1970 | 0,086 | 468 | 0,18 |
| Bern | 1970 | 0,080 | 300 | 0,27 |
| Densbüren, Land | 1970 | 0,074 | 490 | 0,15 |
| Soyhières | 1970 | 0,074 | 260 | 0,28 |
| La Chaux-de-Fonds | 1970 | 0,074 | - | - |
| Chur | 1969 | 0,068 | 270 | 0,26 |
| Genf | 1969 | 0,068 | 220 | 0,31 |
| Lausanne | 1968 | 0,068 | 329 | 0,21 |
| " | 1969 | 0,057 | 320 | 0,18 |
| Charmoille | 1970 | 0,063 | 459 | 0,14 |
| Neuenburg, Quellwasser | 1969 | 0,057 | 246 | 0,23 |
| " " | 1968 | 0,040 | 297 | 0,13 |
| Lugano | 1969 | 0,050 | 102 | 0,49 |
| " | 1968 | 0,034 | 56 | 0,61 |
| Bern | 1969 | 0,046 | 270 | 0,17 |
| " | 1968 | 0,034 | 290 | 0,12 |
| Goumois | 1970 | 0,045 | 444 | 0,10 |

Tabelle 63 zeigt, dass zwischen Gesamtmineralisation und Borsäuregehalt kein klarer Zusammenhang besteht. Es gibt weiche Wässer mit viel Borsäure, z.B. Yverdon 1969, und harte Wässer mit wenig Borsäure, z.B. Neuenburg 1968. Umgekehrt konnten eben gerade auch bei wechselnder Gesamtmineralisation wieder Borgehalte der selben Grössenordnung gemessen werden, wie bei Basel und Yverdon. Andere Wässer unterscheiden sich dagegen im Borgehalt und in der Gesamtmineralisation nur geringfügig, s. Lausanne, Neuenburg 1968 und 1969, sowie Bern und Zürich 1968 und 1969. Die Reproduzierbarkeit ist bei den Wiederholungen der Werte von Frauenfeld, Basel, Yverdon, Zürich, Lausanne, Neuenburg Quellwasser, Lugano und Bern gegeben, aber nicht bei Neuenburg 1969 und 1970; die Abweichung besteht, weil es sich bei der Wasserprobe Neuenburg 1970 um eine Probe anderer Herkunft (reines Seewasser, anstatt Quellwasser) gehandelt hat. (s. auch Abschnitt c).

Die Verhältnisse 1000 . $H_3BO_3$: Gesamtmineralisation bewegen sich von 0,10 bis 0,84, Mittelwert 0,33; sie lassen keine Gesetzmässigkeiten erkennen. Sinnvoller ist die Berechnung des B/Cl-Verhältnisses im nächsten Abschnitt.

b. Borgehalt und Chloridgehalt

Die Betrachtung des Verhältnisses Bor zu Chlorid ist aussichtsreicher, in einzelnen Literaturzitaten ist das gemacht worden, insbesondere wurde aus vielen Meerwasseranalysen ein ziemlich einheitlicher Wert von B/Cl = 0,00023 berechnet. Die Geochemie des Bors und Chlors wird in vielen Punkten übereinstimmen, beide Elemente neigen wenig dazu, schwerlösliche Verbindungen zu bilden, im Gegensatz etwa zu Calcium oder Eisen oder Phosphor. B und Cl sind beide Entgasungsprodukte der Erdrinde. Die Verhältnisse B/Cl der Trinkwässer sollen angeführt werden, soweit der Chloridgehalt bekannt war (Tabelle 64). Die Orte sind nach abnehmendem B/Cl-Verhältnis geordnet.

Tabelle 64

Die Bor - Chlor-Verhältnisse der Trinkwässer

| Name des Ortes | mg Bor | mg Chlor | Bor:Chlor |
|---|---|---|---|
| Les Fouchies | 0,036 | 3,9 | 0,0092 |
| Bellerive | 0,045 | 7,0 | 0,0064 |
| Densbüren-Haus | 0,031 | 5,3 | 0,0059 |
| Schinznach-Dorf | 0,033 | 9,6 | 0,0034 |
| Frauenfeld, Mischwasser | 0,045 | 15 | 0,0030 |
| Weissenburg-Dorf | 0,017 | 6,4 | 0,0028 |
| Seleute | 0,015 | 6,0 | 0,0025 |
| Frauenfeld Grundwasser | 0,045 | 18 | 0,0023 |
| Winterthur | 0,019 | 8,3 | 0,0023 |
| St. Gallen | 0,017 | 7,6 | 0,0022 |
| Genf | 0,012 | 5,6 | 0,0021 |
| Basel | 0,040 | 20 | 0,0020 |
| Lugano | 0,007 | 3,5 | 0,0020 |
| Burgdorf | 0,015 | 8 | 0,0019 |
| Neuenburg, Seewasser | 0,019 | 10 | 0,0019 |
| Yverdon | 0,019 | 10 | 0,0019 |
| Zürich | 0,018 | 11 | 0,0016 |
| Densbüren-Land | 0,013 | 8,8 | 0,0015 |
| Charmoille | 0,011 | 7,8 | 0,0014 |
| Soyhières | 0,013 | 10 | 0,0013 |
| Frauenfeld Quellwasser | 0,024 | 20 | 0,0012 |
| Bern | 0,009 | 9 | 0,0010 |
| Lausanne | 0,011 | 11 | 0,0010 |
| Goumois | 0,008 | 7,8 | 0,0010 |

In der Tabelle der B/Cl-Quotienten stehen zuerst die vier Jura-Quellen, die schon in Tabelle 63 durch ihren etwas höheren Borgehalt aufgefallen sind; sie kommen aus Bor-reichem Tonmergel. (Näheres s. Abschnitt c, Seite 123). Die übrigen Trinkwässer bewegen sich punkto B/Cl-Quotient in einem engen Bereich: 0,0010 bis 0,0030, der Durchschnittswert liegt bei 0,0018. Quellwässer und aufbereitete Oberflächenwässer sind durcheinander, ein Zusammenhang ist hier nicht erkennbar. Die B/Cl-Quotienten sind rund 10 mal höher als der Meerwasserwert von 0,00023.

c. Borsäuregehalt und Herkunft des Trinkwassers

Bei einem Trinkwasser kann es sich um ein Quellwasser, ein Grundwasser oder um ein aufbereitetes Oberflächenwasser handeln. Die meisten Trinkwässer von grösseren Ortschaften stellen Gemische von Wässern der drei genannten Herkünfte dar; je nach Bedarf kann ein Trinkwasser aus Quellwasser bestehen, das unter freiem Gefälle ins Netz fliesst, es kann mit dazugepumptem Grundwasser vermischt sein, oder es kann aus reinem Grundwasser oder aufbereitetem Oberflächenwasser bestehen. Bei einigen Trinkwässern war uns die Herkunft einigermassen bekannt, und bei der vergleichenden Betrachtung der vorliegenden Borwerte ist uns aufgefallen, dass die Städte, welche das Trinkwasser aus Oberflächenwasser, sei es aus einem See oder einem Fluss, aufbereiten, erhöhte Borgehalte aufweisen. Wir strebten an, den Ursprung der untersuchten Trinkwässer abzuklären. Dazu wurden Angaben von den Wasserwerken oder von den kantonalen Laboratorien eingeholt, oder wir orientierten uns in den Statistischen Erhebungen der Wasserversorgungen (1968), wo die Karbonathärten der einzelnen Wasserlieferanten vermerkt sind. Diese Härten wurden bei unseren Wassermustern ebenfalls gemessen, und die Angaben konnten mithelfen, die Herkunft der Wasserprobe genau festzulegen.

Tabelle 65 enthält Angaben über die Herkunft der Wasserproben, daneben den gefundenen Borgehalt. Die beigefügten Borgehalte von Flüssen dienen zur Ergänzung. Wir haben die Angaben nach abnehmendem Borgehalt angeordnet.

Tabelle 65

Borgehalte und Herkunft der Trinkwasserproben, sowie Borgehalte von benachbarten Flüssen

| Name des Ortes und Erhebungsdatum | Borgehalt mg $H_3BO_3$ pro lt | Herkunft | Benachbarter Fluss mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|---|
| Frauenfeld, 1971 | 0,27 | Grundwasser Murkart | Thur bei Wil: 0,14 |
| 1971 | 0,25 | Grundwasser Widen | Thur b. Andelfingen: 0,30 |
| 1969 | 0,25 | Mischwasser | |
| Basel | 0,23 | Versickertes Rheinwasser | Rhein b. Basel: 0,29 |
| Frauenfeld 1971 | 0,14 | Quellwasser (Tortonien, Ob. Süsswassermolasse) | |

| Name des Ortes und Erhebungsdatum | Borgehalt mg $H_3BO_3$ pro 1t | Herkunft | Benachbarter Fluss mg $H_3BO_3$/1t |
|---|---|---|---|
| Luzern | 0,11 | See-u. Quellwasser | Reuss b. Windisch: 0,13 |
| Winterthur | 0,11 | Grundwasser aus dem Tösstal | Töss b. Rorbas: 0,80 |
| Yverdon | 0,11 | Aufbereitetes Neuenburgersee-wasser. Borge-halt, Bikarbonat, Calcium, Magne-sium u. Leitfä-higkeit stimmen m.d. Wasserprobe v. Neuenburg 1970 überein | Thielle b. Yver-don: 0,11 |
| Neuenburg 1970 | 0,11 | Reines Seewasser im Wasserwerk erhoben | |
| Zürich | 0,10 | Vorwiegend See-wasser, durch Karbonathärte bestätigt | Limmat b. Turgi: 0,33 |
| Weissenburg-Dorf | 0,10 | Quellwasser aus Versorg. mit Düngwiesen auf Moränenmat. als Einzugsgebiet | |
| St. Gallen | 0,097 | Aufbereitetes Bodenseewasser, bestätigt durch Karbonathärte | Rhein b. Bad Ragaz: 0,050 Rhein b. Rheinau: 0,12 |
| Burgdorf | 0,086 | Grundwasser aus dem Gebiet der Emme | Emme b. Ober-burg: 0,086 |

| Name des Ortes und Erhebungsdatum | Borgehalt mg $H_3BO_3$ pro lt | Herkunft | Benachbarter Fluss mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|---|
| La Chaux-de-Fonds | 0,074 | Quell- u. Grundw. | |
| Chur | 0,068 | Quell- u. Grundw. Quellwasser überwiegend | |
| Genf | 0,068 | Wasserprobe ist Genferseewasser, bestätigt durch Karbonathärte, Grundwasseranteil gering | |
| Lausanne 1969 | 0,062 | Mehr als 2/3 werden aus dem Genfersee gepumpt | Rhone b. Vouvry: 0,086 (1971) |
| Neuenburg 1969 | 0,057 | Vorwiegend Wasser der Juraquellen, ab öffentl. Brunnen | |
| Bern | 0,053 | Der Hauptanteil besteht aus Grundwasser von Kiesen u. aus d. Emmental, wobei der unter nat. Gefälle zufliessende Anteil aus d. Emmental überwiegt. Aus d. Härte zu schliessen, muss dieses Wasser in Frage kommen. Wasserproben im Labor entnommen. | |
| Lugano | 0,042 | Grundwasser a.d. Vedeggiotal u. Quellwasser Tamaro. Karbonathärte deutet auf Gemisch beider. | |
| Neuenburg 1968 | 0,040 | Vorwiegend Wasser d. Juraquellen, ab öffentl. Brunnen. | |

Die Reihe nach abnehmendem Borgehalt enthält nach Frauenfeld diejenigen Städte, die ihr Trinkwasser aus einem Fluss oder aus einem See beziehen. Das ist der Fall bei Basel, Luzern, Yverdon, Neuenburg (Seewasserprobe), Zürich und St. Gallen. Die betreffenden Borgehalte gehören dem oberen Bereich von 0,27 bis 0,097 mg $H_3BO_3$/1t an.

Der untere Bereich von 0,086 bis 0,040 mg $H_3BO_3$/1t enthält Quell- und Grundwässer, mit Ausnahme der Versorgungen von Lausanne und Genf. Diese Städte entnehmen ihr Trinkwasser dem Genfersee, dessen Zufluss, die Rhone, 0,086 mg $H_3BO_3$/1t enthält. Diese Proben sind allerdings nicht zur gleichen Zeit erhoben worden.

Die hohen Borgehalte in den aufbereiteten Oberflächenwässern konnten im betreffenden Fluss oder See ebenfalls gefunden werden, so in Basel, Yverdon und Neuenburg. Bei Luzern, Zürich und St. Gallen ist die Uebereinstimmung nur indirekt. Der betreffende Fluss weist im Unterlauf einen noch höheren Borsäuregehalt auf, dieser rührt von der Belastung durch die Abwässer her (s. Seite 126). Die Borsäuregehalte der Grundwässer von Frauenfeld, Winterthur und Burgdorf stehen mit den benachbarten Flüssen jedenfalls nicht in Widerspruch.

Eine Besonderheit stellen
die Borgehalte einiger Trinkwässer aus dem Faltenjura

dar. A. Hasler (1942) hatte in den Sedimenten vom Jura höhere Borgehalte als in den alpinen Sedimenten gefunden. Gemäss den Angaben von G. della Valle, Geologe, z.Zt. am Kantonalen Laboratorium in Bern, handelt es sich hier um den sog. Oxfordien-Mergel, die unterste Malmstufe. Aus dieser Schicht, deren Tongehalt variiert, kommen s.E. die Wasserquellen der Juradörfer von Charmoille, Goumois, Seleute und Les Fouchies, einem Hof südwestlich von Delsberg, Landeskarte Blatt Delémont Nr. 223, Koordinaten 590 525 / 240 250.

Tabelle 66 enthält die Borwerte dieser 4 Wasservorkommen, nebst einigen weitern Trinkwässern aus dem Jura.

Tabelle 66

Trinkwasserquellen aus dem Jura

| Name des Dorfes oder Hofes | B µg/lt | $H_3BO_3$ mg/lt |
|---|---|---|
| Bellerive | 45 | 0,26 |
| Charmoille | 11 | 0,063 |
| Densbüren, Haus Hochstrasser, Asp | 31 | 0,18 |
| Densbüren, Land Hochstrasser, ungefasst | 13 | 0,074 |
| Les Fouchies | 36 | 0,21 |
| Goumois | 8 | 0,045 |
| Seleute | 15 | 0,086 |
| Schinznach-Dorf, Trinkwasser | 33 | 0,19 |
| Soyhières bei Delémont | 13 | 0,074 |

Auf Seite 114 wurde für Trinkwasser ein Durchschnittswert von 0,11 mg $H_3BO_3$/lt abgeleitet. In den Wässern von Charmoille, Goumois, Seleute und ausserdem von Densbüren (ungefasste Quelle) sowie Soyhières konnte der für Trinkwasser übliche Borgehalt gefunden werden. Wahrscheinlich stammen die Wässer von Charmoille, Goumois und Seleute aus tonarmem Oxfordien-Mergel. Bei Les Fouchies konnte der erwartete höhere Borwert tatsächlich gefunden werden: 0,21 mg $H_3BO_3$/lt hebt sich vom bestehenden Trinkwasserdurchschnitt deutlich ab. Der gegenüber Trinkwässern erhöhte Borgehalt des Wassers von Bellerive, Densbüren und Schinznach lässt umgekehrt den Schluss zu, dass diese Wässer aus tonreichen Mergeln kommen. Aus der Arbeit von W.T. Keller ist zu ersehen, dass das Oxfordien in der Umgebung von Bellerive mächtige Tonserien bildet.

Die Andersartigkeit ist auch an den B/Cl-Verhältnissen erkennbar: Während diese Quotienten bei den Trinkwässern mit mittleren Borgehalten sich um den Wert von 0,002 bewegen, sind die B/Cl-Werte bei diesen 4 Bor-reichen Quellen leicht erhöht (Tabelle 64, Seite 119).

A. Hasler (1942) gab für einen Oxfordien-Mergel, Fundort Liesberg (nicht weit von Bellerive) einen Borgehalt von 81 µg B/g an. Wenn davon 0,5 g in Lösung gehen, was ein Wasser mit 500 mg Gesamtmineralisation ergibt, wäre im daraus entstandenen Trinkwasser 0,23 mg $H_3BO_3$/lt vorhanden. Dies trifft bei demjenigen von Bellerive, Les Fouchies und Schinznach-Dorf näherungsweise zu.

## B. Die Borgehalte von Fliessgewässern

Aus Tabelle 65 im Abschnitt A. c. ist ferner zu sehen, dass die Flüsse besonders im Unterlauf meistens höhere Borgehalte als Trinkwässer aufweisen. Bei der Thur und beim Rhein kann eine Zunahme des Borgehaltes von oben nach unten verfolgt werden. Wir prüften deshalb noch weitere Flusswasserproben zusammen mit dem Abwasser von Bern. Tabelle 67 enthält die Borwerte, welche in den Fliessrichtungen angeordnet sind, und zwar von oben nach unten. Es werden drei Serien aufgestellt: Die Rheinserie mit der ihr untergeordneten Aare-Serie, sowie die 3 Rhone-Werte. Am Schluss der Tabelle werden weitere Angaben zum Vergleich angeführt.

Tabelle 67

Borgehalte von Flüssen im Ober- und Unterlauf.

| Bezeichnung der Wasserprobe | Entnahmeort | mg $H_3BO_3$/lt | |
|---|---|---|---|
| **Rhein-Serie** | | | |
| Rhein | Bad Ragaz | 0,050 | |
| Rhein | Rheinau | 0,12 | |
| Thur | Wil | | 0,14 |
| Thur | Andelfingen | | 0,30 |
| Töss | Rorbas | | 0,80 |
| Glatt | Hochfeld | | 2,5 |
| Aare | Koblenz | | 0,17 |
| Rhein | Basel | 0,29 | |
| **Aare-Serie** | | | |
| Aare | Guttannen | 0,041 | |
| Aare | Wohlensee | 0,21 | |
| Thielle | Yverdon | | 0,11 |
| Emme | Oberburg | | 0,086 |
| Aare | Brugg | 0,17 | |
| Rotbach (Reuss-Nebenfluss) | Flühli | | 0,052 |
| Reuss | Windisch | | 0,13 |
| Limmat | Turgi | | 0,33 |
| Aare | Felsenau (vor Einlauf i. Rhein) | 0,17 | |
| **Rhone-Serie** | | | |
| Rhone (September 1971) | Gletsch | 0,029 | |
| Rhone (September 1971) | Riddes | 0,074 | |
| Rhone (September 1971) | Vouvry | 0,086 | |
| Rhone (Mai 1971) | Vouvry | 0,092 | |

Weitere Angaben zum Vergleich

| Bezeichnung der Wasserprobe | Entnahmeort | mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|
| Donau | Budapest | 0,37 |
| Drainage-Wasser | Sumpfwiese | 0,14 |
| Trinkwasser-Durchschnitt | - | 0,11 |

Rhein, Aare und Rhone weisen im Oberlauf die für Quellwässer üblichen sehr geringen Borgehalte auf. Die Werte erfahren immer weitere Zunahme, dazwischen kann die Konzentration infolge Bor-armer Zuflüsse wieder zurückgehen, z.B. Thielle und Emme. Die Gehalte des Abwassers von der Stadt Bern in Tabelle 68 dienen zur Erläuterung.

Tabelle 68

Borgehalt des Abwassers der Stadt Bern

| Entnahmeort | Datum | mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|
| Einlauf: vor mechanischer Reinig. | März 1971 | 1,2 |
| Einlauf: nach mechanischer Reinig. | Sept. 1971 | 3,4 |
| Auslauf: nach biologischer Reinig. | Sept. 1971 | 3,0 |

Aus Tabelle 68 ist zu ersehen, dass das Abwasser bedeutende Bormengen in die Flüsse bringt. Die Borsäure übersteht die Aufbereitungsschritte wie Filtration, Desinfektion oder Flockung. Ein Laborversuch hat gezeigt, dass das Bor von ausfallendem Eisen und $CaCO_3$ nicht mitgefällt wird (s. Seite 50). Das Abwasser von Bern wurde vor und nach der biologischen Reinigung in der Abwasserreinigungsanlage Neubrück erhoben und auf seinen Borgehalt geprüft. Der Borgehalt des Wassers betrug zuerst 3,4 mg $H_3BO_3$/lt. nachher 3,0. Die Proben waren zum gleichen Zeitpunkt erhoben worden, sie waren also nicht genau kohärent. Eine wesentliche Borsäureverminderung ist bei der Abwasserreinigung unwahrscheinlich, oder jedenfalls von geringem Ausmasse.

Die Flüsse enthalten im Unterlauf also

- das quelleigene Bor
- das aus Wiesen und Aeckern ausgeschwemmte Bor
- das aus dem Abwasser stammende Bor

Das Bor in den Flüssen ist ein Zivilisationseffekt: Das Abwasser enthält das vom Menschen eingenommene und renal ausgeschiedene Bor und, - in viel grösserem Ausmass, - das aus den Allein-Waschmitteln (Textilreiniger mit Bleichzusätzen wie Dixan, Radion etc) stammende Bor. Wir versuchten, die jährliche Bormenge abzuschätzen. Das Sekretariat

der Union Schweizerischer Seifen- und Waschmittelfabrikanten gab uns den Verbrauch von 1970 bekannt:

94'592 t Wasch-, Putz- und Scheuermittel, wovon die eigentlichen Waschpulver den Hauptanteil ausmachen, sowie 3'592 t Bleichmittel, d.h. reines Natriumperborat. Nach Auskunft der Firma Henkel in Pratteln enthalten Waschpulver 15 - 20 % Bleichmittel in Form von Natriumperborat $NaBO_3 \cdot 4\ H_2O$. Aus den Waschmitteln gelangen pro Jahr etwa 1000 t Bor in die Flüsse , dazu kommen 260 t von den reinen Bleichmitteln. Durch die Wäscherei gelangen also im Jahr rund 1300 Tonnen Bor in die Gewässer.

Wir fragten uns weiter, welche Bormengen aus den verwendeten Bordüngern kommen. Nach einer mündlichen Auskunft der Chemischen Fabrik Uetikon (Herr Schoch) brauchen in der Schweiz nur Intensivkulturen, wie Raps, Obst, Rüben und Gemüse mit Bordüngern behandelt zu werden. Ausgesprochene Bor-Mangel-Gebiete, wo alle Kulturen zusätzliche Borgaben benötigen, gebe es in der Schweiz nicht. Für die genannten Intensivkulturen würden pro Jahr 70 Tonnen Bor verbraucht.

Die Angaben der Borsäuregehalte der Flüsse konnten ferner für die Aufstellung einer Bilanz zwischen eingeführtem und ausgeschwemmtem Bor verwendet werden.

Bilanz: Importiertes und ausgeschwemmtes Bor in der Schweiz

Importiertes Bor

Die eingeführten Bormengen konnten aus den Eidgenössischen Statistiken der Oberzolldirektion in Bern entnommen werden, ebenso die Ausfuhren an Natriumperborat. Je nach Preis-Vorteilen unterliegen die Zahlen starken Schwankungen; durch Verfolgung des Handels von 1966 bis 1970 konnte für die Jahre 1968, 1969 und 1970 eine Einfuhr von etwa

1300 bis 1400 Tonnen

Bor pro Jahr abgeschätzt werden. Die Ausfuhren von Natriumperborat sind in diesen Zahlen bereits berücksichtigt.

Verglichen mit der gesamten in die Schweiz eingeführten Menge an Bor ist der Anteil aus Dünger gering. Das meiste Bor wird zu Waschmitteln verarbeitet. Die Zahl von 1300 t ist ja bereits in der Summe der jährlich verbrauchten Waschmittel erschienen.

Ausgeschwemmtes Bor

Für die Abschätzung des Bors, das gelöst in Flusswasser die Schweiz wieder verlässt, verwendeten wir die vom Eidg. Wasserwirtschaftsamt ermittelten sekundlichen Abflussmengen der Schweizer Flüsse vom Jahre 1969.

| | |
|---|---|
| Rhein bei Basel | 965 $m^3$/sec. |
| Rhone bei Genf | 226 $m^3$/sec. |
| Ticino, Magadino-Ebene | 59 $m^3$/sec. |
| Inn bei Martinsbruck | 45 $m^3$/sec. |

Die Borgehalte des Rheins bei Basel sowie der Rhone bei Vouvry sind von uns bestimmt worden: 51 und 16 mg Bor pro Kubikmeter Wasser. Will man diese Zahlen zur Bilanzierung heranziehen, muss davon zuerst das quelleigene Bor abgezogen werden. Wir nehmen den Rhein mit 42 und die übrigen Flüsse mit 10 mg Bor/$m^3$ in die Rechnung und erhalten als die gesamte Ausschwemmung von Bor aus der Schweiz pro Jahr ($= 3,15 \cdot 10^7$ sec )

1380 Tonnen

Die eingeführte Bormenge stimmt also mit der ausgeschwemmten recht gut überein.

Die Berechnung der

Bor-Chlor-Verhältnisse der Flusswässer

ist unseres Erachtens nicht aufschlussreich; der Borgehalt nimmt, wie eben erläutert, von oben nach unten zu, beim Chlorgehalt scheint das ebenso der Fall zu sein, vermutlich in geringerem Ausmass. Jedenfalls ist bei den Fliessgewässern die Schwankung der B/Cl-Quotienten wesentlich breiter, es kommen Werte von 0,0010 (Aare bei Guttannen) bis 0,0053 (Limmat) vor, der Durchschnitt beträgt 0,0030. Als besonders hoch haben die Werte 0,021 (Rhein bei Rheinau) und 0,80 (Glatt bei Hochfeld) zu gelten. Ob das B/Cl-Verhältnis eines Flusswassers als Verschmutzungsindikator tauglich ist, kann nicht entschieden werden, da über die Verwendung von Chloriden weiteres Tatsachenmaterial vorliegen sollte; vom Borgehalt selber kann das eher gesagt werden.

## C. Die Borgehalte der Mineralwässer

Der Begriff "Mineralwasser" soll hier umfassen:

> Mineralwasser gemäss Artikel 263 im allgemeinen und Artikel 264, Buchstaben a bis u, im besonderen der Schweizerischen Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 26.5.1936, im folgenden mit LMVO abgekürzt.

In dieser Definition eingeschlossen sind somit Rohsolen und Mutterlaugen und die sog. Akratopegen. Akratopegen sind Wässer, die keine Bedingung für ein Mineralwasser erfüllen. Ihre Mineralisation liegt unter 1 g/lt, die Zusammensetzung ist meist ähnlich dem Trinkwasser, d.h. es herrschen Calcium- und Hydrogenkarbonationen vor. Nach Artikel 264 Buchstabe r der LMVO muss bei einer Akratopege zu ihrer Anerkennung als Mineralwasser eine besondere physiologische Wirkung nachgewiesen sein. In dieser Arbeit wurden anerkannte und nicht anerkannte Akratopegen einbezogen. Zu den letztgenannten gehören die Wässer von verschiedenen ehemaligen Lokalbädern des Kantons Bern; Näheres hierüber s. A.J. Lüthi (1957); dagegen sind nicht alle durch die LMVO, Art. 264 a - u, definierten Klassen vertreten. (Akratische Eisenquellen, die nach LMVO Mineralwässer wären, werden zu den Akratopegen gezählt).

Es liegen folgende Werte vor:

Schweiz: 82 Mineralquellen, davon 3 Rohsolen
1 Mutterlauge
12 Akratopegen und Akratothermen

Ausland: 12 Mineralquellen:
2 Deutschland
1 England
5 Oesterreich
2 Tschechoslovakei
1 Tunesien
1 Ungarn

Die Erarbeitung der Borgehalte der Mineralwässer ist, abgesehen von der Kenntnis der Mineralwässer als solche, für die Unterscheidung der Trink- und Mineralwässer von Interesse. Gleichzeitig können die für diese Zwecke gesammelten Werte auch in geologischer und geochemischer Hinsicht ausgewertet werden.

Zur Einführung folgt eine kurze Betrachtung der Mineralwässer allgemein.

1. Bemerkungen zur Natur des Mineralwassers

Ein Mineralwasser ist gemäss der genannten LMVO vom üblichen Trinkwasser deutlich verschieden, sei es in seinen physikalischen Eigenschaften, seiner Zusammensetzung oder in seinen physiologischen Wirkungen. Mineralwässer zeichnen sich durch eine grössere Konstanz in bezug auf Temperatur und Chemismus, sowie durch eine höhere bakteriologische Reinheit aus. Das beruht auf der Tatsache, dass das betreffende Wasser längere Zeit im Boden verweilt und in tieferen Schichten mineralisiert wird. Dabei handelt es sich um Schichten von weitaus höherem geologischem Alter und vielfach marinen Ursprungs, im Gegensatz zu den relativ jungen Gesteinsmassen, aus welchen die Trinkwässer herauskommen.

Fast alle Mineralwässer weisen in vorwiegender Menge folgende Kationen auf:

Ca, Mg, Na,

wobei Calcium oder Natrium, seltener Magnesium, den Hauptanteil ausmachen.

Als Anionen sind zu erwarten:

$HCO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$

wobei alle drei Ionen den Hauptanteil ausmachen können.

Die erwähnten Ionen können in beliebiger Kombination in einem Mineralwasser vorkommen, nur $CaCl_2$-Lösungen dürften ausgeschlossen werden. Die Kationen Ca und Na teilen, je nach Vorwiegen, die Mineralquellen in zwei grosse Gruppen ein:

Calcium- und Natriumquellen.

Als gelöste Gase sind Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff als die wichtigsten zu nennen.

Neben diesen Hauptbestandteilen findet man in Mineral- und auch in gewissen Trinkwässern eine grosse Anzahl von Ionen in geringeren Mengen, wie Lithium, Kalium, Strontium, Aluminium, Eisen und andere Schwermetalle, Fluorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Phosphat, Arsenat, ferner Molybdat und Vanadat. Zu den undissoziierten Bestandteilen gehören die Kieselsäure (gewöhnlich als $H_2SiO_3$ geschrieben) und die Borsäure.

Von den meisten schweizerischen Mineralquellen liegen Angaben über den Gehalt an Borsäure vor, alle sind als $HBO_2$ gerechnet. Als wir einzelne dieser Werte zu reproduzieren versuchten, stellte es sich heraus,

dass unsere Resultate in fast allen Fällen höheren oder tieferen Bereichen angehörten, obschon sich der Chemismus der Quelle nicht wesentlich verändert hatte.

Für die Borwerte der höchstrangigen Borquellen der Schweiz trifft dies gerade nicht zu, da es offenbar leichter war, hohe Gehalte zu bestimmen. Die Werte sind während 70 Jahren konstant geblieben, jedenfalls widersprechen sich die Resultate mehrerer Autoren nur wenig:

Tabelle 69

Die Borgehalte zweier Bündner Säuerlinge

| Autor und Jahr | Scuol-Tarasp-Vulpera, mg $H_3BO_3$/lt | |
|---|---|---|
| | Luzius | Emerita |
| F.P. Treadwell, 1900 | 842,02 | 679,76 |
| O. Gübeli, 1945 | 833,24 | 687,49 |
| O. Gübeli, 1961 | 833,0 | 684 |
| H. Senften, 7.1970 | 840 | 680 |
| H. Senften, 9.1970 | 850 | 690 |
| H. Senften, 12.1970 | 850 | 680 |

Beim Nicht-Uebereinstimmen von Analysenresultaten mehrerer Autoren, - die Analysen liegen dann meist Jahre bis Jahrzehnte auseinander, - darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass sich auch eine Mineralquelle im Laufe der Zeit verändern kann, sei es durch eine Konzentration oder Verdünnung, sei es durch Zu- und Abnahme einzelner Bestandteile. Es ist denkbar, dass sich bei einem Mineralwasser nur gerade der Borgehalt verändert hat, verschiedene Resultate der gleichen Quelle können vielleicht so erklärt werden; diese Frage müssen wir offen lassen.

Der Vollständigkeit halber soll auf eine Therme mit intermittierendem Jodgehalt hingewiesen werden. G.v. Escher (1854) berichtete von der Akratotherme in Saxon, dass sie nur zu gewissen Zeiten eine positive Reaktion auf Jod gezeigt hatte. Alte Analytiker bestimmten bis 16 4 mg Jod pro Liter, andere nichts, und die neueste Untersuchung unseres Institutes hat wieder keinen Jodgehalt gezeigt.

In den folgenden Abschnitten werden die ermittelten Borgehalte der Mineralquellen nach verschiedener Art geordnet, und es wird vorgeschlagen, wie die Mineralwässer auf Grund des Borgehaltes von den Trinkwässern abzugrenzen sind. Daneben wird bei den Resultaten der Mineralquellen nach Zusammenhängen und Gesetzmässigkeiten in bezug auf Borgehalt und Herkunft oder Chemismus des Wassers gesucht.

## 2. Die Betrachtung der Mineralwässer im Chemismus

### a. Die Anordnung der Resultate in alphabetischer Reihenfolge

In Tabelle 70 sind die Resultate nach Quellorten eingereiht. Nähere Angaben werden nur dann gemacht, wenn am gleichen Ort mehrere Quellen in Frage kommen können.

Damit sie leicht mit Angaben anderer Autoren verglichen werden können, haben wir die Werte in µg Bor/lt, mg Metaborsäure/lt und mg Orthoborsäure/lt angegeben. Angaben über den geologischen Charakter der Quellen findet man in Tabelle 71. Bei Aproz und Eglisau, wo 4 ähnliche Quellen vorkommen, wird noch ein Durchschnittswert errechnet.

Tabelle 70

Alphabetische Einordnung der Borwerte

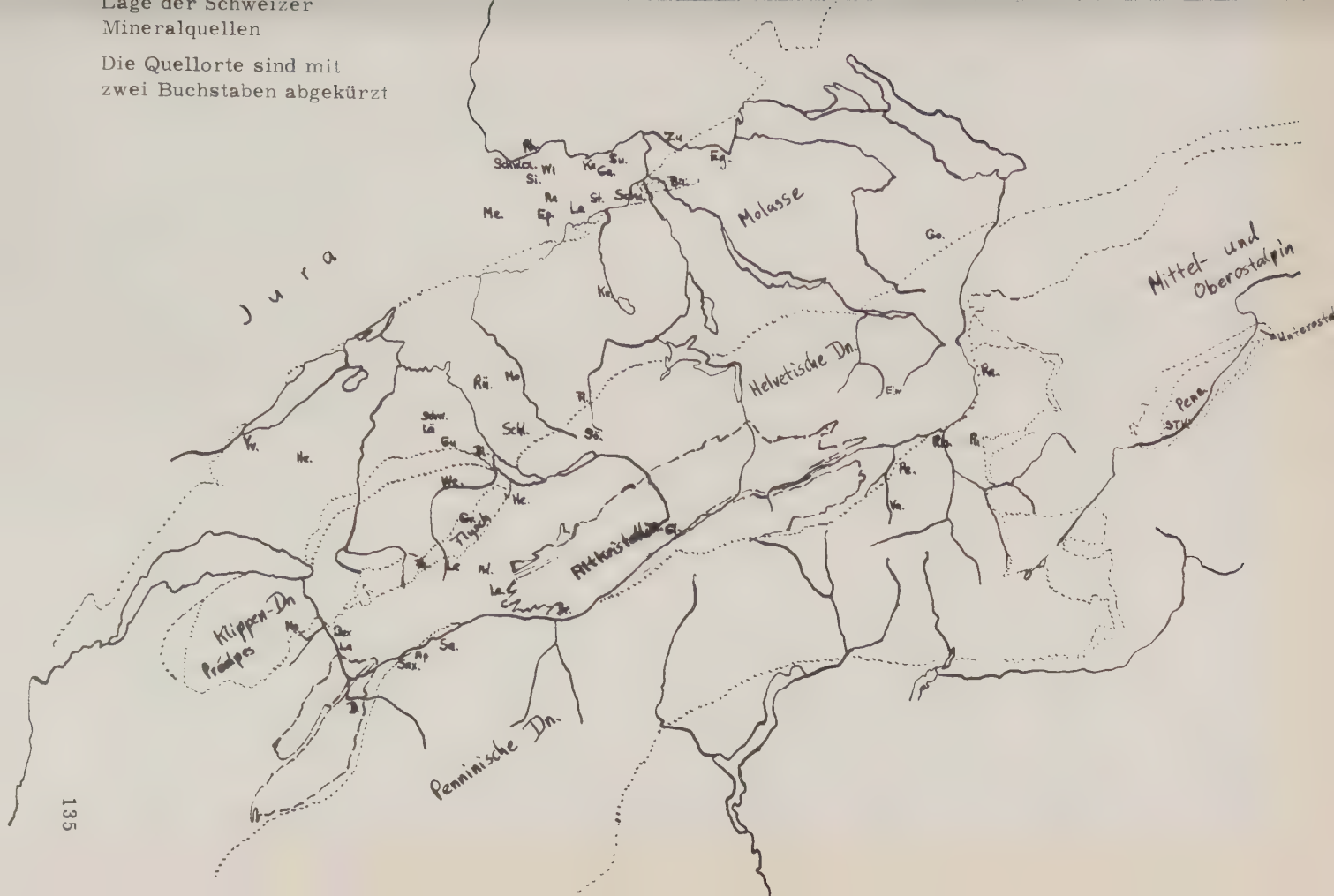
| Name des Quellortes | Nähere Bezeichn. | µg B/lt | mg $HBO_2$ pro lt | mg $H_3BO_3$ pro lt |
|---|---|---|---|---|
| Schweiz | | | | |
| Adelboden | | 26 | 0,11 | 0,15 |
| Aproz | Nr. 1 | 13 | 0,052 | 0,075 |
| Aproz | Nr. 4 | 12 | 0,048 | 0,069 |
| Aproz | Nr. 5 | 7,3 | 0,029 | 0,042 |
| Aproz | Nr. 6 | 4,0 | 0,016 | 0,023 |
| Durchschnitt Aproz | | 9 | 0,036 | 0,052 |
| Baden | Schwanen | 3600 | 15 | 21 |
| Baden | Verena | 3700 | 15 | 21 |
| Bex | Mutterlauge | 160000 | 650 | 910 |
| Bex | Rohsole | 5200 | 21 | 30 |
| Bex | Schwefel-Kochsalz-Quelle | 1100 | 4,5 | 6,3 |
| Blumenstein, Stockental | Eisenquelle | 57 | 0,23 | 0,32 |
| Bovernier/Martigny | Akratotherme | 240 | 0,97 | 1,4 |
| Brigerbad | Akratotherme | 930 | 3,8 | 5,3 |
| Eglisau | Nr. I | 1000 | 4,1 | 5,8 |
| Eglisau | Nr. II | 1100 | 4,5 | 6,3 |
| Eglisau | Nr. III | 1300 | 5,2 | 7,5 |
| Eglisau | Nr. IV | 1300 | 5,2 | 7,5 |
| Durchschnitt Eglisau | | 1200 | 4,8 | 6,8 |
| Elm | Mischwasser | 11 | 0,045 | 0,063 |
| Eptingen | Melsten | 210 | 0,85 | 1,2 |
| Feutersoey/Gstaad | Bädli | 710 | 2,9 | 4,1 |
| Flühli, Entlebuch | Kragenbad | 140 | 0,57 | 0,80 |

| Name des Quellortes | Nähere Bezeichn. | µg B/lt | mg $HBO_2$ pro lt | mg $H_3BO_3$ pro lt |
|---|---|---|---|---|
| Gansingen/Aargau | ehem. Wasserversorg., knapp Mineralwasser | 70 | 0,28 | 0,40 |
| Gletsch | Akratotherme | 290 | 1,2 | 1,7 |
| Gontenbad | Obere Quelle | 22 | 0,089 | 0,13 |
| Grimmialp, Diemtigtal | Rotwasser | 40 | 0,16 | 0,23 |
| Gurnigelbad | Schwarzbrünnli | 170 | 0,70 | 0,93 |
| Henniez | Mischwasser | 11 | 0,045 | 0,063 |
| Heustrich/Kandertal | | 940 | 3,8 | 5,4 |
| Kaisten/Aargau | Fluorquelle | 42 | 0,17 | 0,24 |
| Kaisten/Aargau | Gipsquelle | 37 | 0,15 | 0,21 |
| Knutwil/ Luzern | | 11 | 0,045 | 0,063 |
| Längeneybad bei Rüschegg | Ader rechts, Eisenquelle | 9,4 | 0,038 | 0,053 |
| Lavey | | 2100 | 8,5 | 12 |
| Lenk | Balmquelle ($H_2S$) | 82 | 0,33 | 0,47 |
| Lenk | Eisenquelle (Fe) | 18 | 0,073 | 0,10 |
| Leuk | Heilbadquelle | 150 | 0,60 | 0,86 |
| Lostorf | Gipsquelle | 72 | 0,30 | 0,40 |
| Lostorf | Schwefelquelle | 2100 | 8,5 | 12 |
| Meltingen | Nr. 2 ("neu gefasste Quelle") | 260 | 1,1 | 1,5 |
| Meltingen | Nr. 3 | 260 | 1,1 | 1,5 |
| Moosbad/Langnau i/E | | 6 | 0,024 | 0,034 |
| Morgins | | 45 | 0,18 | 0,26 |
| Olsberg SE v. Augst | | 150 | 0,61 | 0,83 |
| Passugg | Belvedra | 150 | 0,61 | 0,86 |
| Passugg | Fortunatus | 6700 | 27 | 38 |
| Passugg | Theophil | 64 | 0,26 | 0,36 |
| Passugg | Ulricus | 5600 | 23 | 32 |
| Peiden | Mischwasser | 810 | 3,3 | 4,6 |
| Ragaz | | 400 | 1,6 | 2,3 |
| Ramsach, Ob. Hauenstein | | 38 | 0,15 | 0,22 |
| Rhäzüns | | 990 | 4,0 | 5,6 |
| Rheinfelden | Kapuzinerquelle | 66 | 0,27 | 0,38 |
| Rheinfelden | Magdenquelle | 420 | 1,7 | 2,4 |
| Rheinfelden | Rohsole | 2000 | 8,1 | 11 |
| Rüt ihubelbad oder Wilkartswil, Nähe Worb | | 7 | 0,028 | 0,040 |
| Salins VS b. Sion | Gipsquelle | 11 | 0,045 | 0,063 |
| Saxon | Akratotherme | 140 | 0,57 | 0,80 |
| Schinznach-Bad | | 560 | 2,3 | 3,2 |

| Name des Quellortes | Nähere Bezeichn. | µg B/lt | mg $HBO_2$ pro lt | mg $H_3BO_3$ pro lt |
|---|---|---|---|---|
| Schinznach-Dorf | Schenkenberger-Gipswasser | 120 | 0,49 | 0,68 |
| Schlegwegbad, Nähe Thun | | 64 | 0,26 | 0,36 |
| Schwarzenburg | Riedquelle | 12 | 0,050 | 0,068 |
| Schweizerhalle | Rohsole | 5300 | 21 | 30 |
| Scuol-Tarasp-Vulpera | | | | |
| Scuol: | Clozza | 38 | 0,15 | 0,21 |
| | Sotsass | 20 | 0,081 | 0,11 |
| | Vih | 25 | 0,10 | 0,15 |
| Tarasp: | Bonifazius | 1200 | 4,9 | 6,8 |
| | Carola | 680 | 2,7 | 3,9 |
| | Emerita | 120000 | 490 | 680 |
| | Lischana | 20000 | 81 | 110 |
| | Luzius | 150000 | 600 | 850 |
| | Sfondraz | 69000 | 280 | 390 |
| Sissach | Alpbad | 460 | 1,9 | 2,6 |
| Sörenberg | Schwefelquelle | 220 | 0,89 | 1,3 |
| Staffelegg b. Aarau | Gipsquelle Stäglimatt | 390 | 1,6 | 2,2 |
| Sulz, Kt. Aargau | $CaSO_4$-NaCl-Wasser | 230 | 0,93 | 1,3 |
| Vals | Mischwasser | 88 | 0,36 | 0,50 |
| Weissenburg | | 120 | 0,49 | 0,68 |
| Wintersingen b. Sissach | In der Gipsi | 500 | 2,0 | 2,8 |
| Yverdon | Source Arkina oder Prairie | 23 | 0,090 | 0,13 |
| Yverdon | Source Bel Air | 10 | 0,040 | 0,057 |
| Yverdon | Source sulfureuse | 85 | 0,34 | 0,48 |
| Zurzach | Neue Bohrung | 500 | 2,0 | 2,8 |
| Ausland: (Die meisten Wasserproben wurden abgefüllt in Flaschen gekauft). | | | | |
| Ain Garci, Tunesien | | 900 | 3,6 | 5,1 |
| Bath, England | Gipstherme | 480 | 1,9 | 2,7 |
| Bad Gastein Oesterr. | | 160 | 0,64 | 0,91 |
| Gleichenberger, " | Johannisbrunnen | 3400 | 14 | 19 |
| Grenzach, Deutschl. | | 1800 | 7,3 | 10 |
| Güssingen, Oesterr. | Vitaquelle | 4200 | 17 | 24 |
| Bad Hall, Oesterr. | Tassilo | 18000 | 73 | 100 |
| Karlsbad Tschech. | Mühlbrunn | 800 | 3,2 | 4,5 |
| Mira, Ungarn | Glaubersalzwasser | 730 | 2,9 | 4,2 |
| Preblau, Oesterr. | Auenquelle | 2400 | 9,8 | 14 |
| Rogaska-Slatina Tschechoslovakei | Donatquelle | 4100 | 17 | 23 |
| Säckingen, Deutschl. | Margarethenquelle | 910 | 3,7 | 5,2 |

Lage der Schweizer Mineralquellen

Die Quellorte sind mit zwei Buchstaben abgekürzt



Die beiliegende Karte enthält die Quellorte der Schweizer Mineralquellen. Sie werden mit zwei Buchstaben abgekürzt.

* * *

Damit die Zusammenhänge zwischen dem Borgehalt und der Zusammensetzung der Mineralwässer aufgezeigt werden können, ordnen wir die Resultate im nächsten Abschnitt nach dem Borgehalt sowie nach den Quellklassen an.

b. Die Ordnung der Resultate nach dem Borsäuregehalt

In Tabelle 71 werden die Resultate nach abnehmendem Borsäuregehalt aufgezählt. Die Quellklasse wird mit einer Formel abgekürzt wiedergegeben, die aus überwiegendem Kation und überwiegendem Anion zusammengesetzt ist.

Die ausländischen Quellen werden in dieser Liste mit einbezogen, um zu prüfen, ob sie in die Reihe hineinpassen. Bei diesen Wässern können nur geografische Angaben gemacht werden. Mutterlaugen und Rohsolen werden ausgeklammert, da es sich hier um technische Produkte handelt. Die vierte Spalte enthält Angaben über die Herkunft, d.h. über den geologischen Charakter. Wir stützten uns weitgehend auf die Arbeiten von J. Cadisch in "Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz" aus dem Jahre 1937.

Tabelle 71

Anordnung der Quellen nach sinkendem Borsäuregehalt

| Quellort u. Name des Wassers | Formel der Quellklasse | mg $H_3BO_3$ | Herkunft (J. Cadisch in G. Nussberger (1937) u. neuere Gutachten weiterer Autoren |
|---|---|---|---|
| STV Luzius | $NaHCO_3$ | 850 | Bündnerschiefer $CO_2$ vulkan. Ursprunges. Penninisches Mesozoikum. Bündner Schiefer sind marine Sedimente aus dem untern Jura. |
| STV Emerita | $NaHCO_3$ | 680 | |
| STV Sfondraz | $NaHCO_3$ | 390 | |
| STV Lischana | $NaHCO_3$ | 110 | |
| Bad Hall Tassilo | NaCl | 100 | Ostalpen, b. Innsbruck |
| Passugg Fortunatus | $NaHCO_3$ | 38 | Sandkalke m. Tonschieferlagen im Bündnerschiefer |
| Passugg Ulricus | $NaHCO_3$ | 32 | |

| Quellort u. Name des Wassers | Formel der Quellklasse | mg $H_3BO_3$ | Herkunft (J. Cadisch in G. Nussberger (1937) u. neuere Gutachten weiterer Autoren |
|---|---|---|---|
| Güssinger | $NaHCO_3$ | 24 | bei Graz, Oesterr. |
| Rogaska-Slatina | $NaHCO_3$ | 23 | Tschechoslovakei |
| Baden Mittelwert | $NaCl + CaSO_4$ | 21 | Muschelkalk + Keuper |
| Gleichenberger | $NaHCO_3$ | 19 | bei Graz, Oesterr. |
| Preblau | $NaHCO_3$ | 14 | Bei Graz, Oesterr. |
| Lavey | $Na_2SO_4$ | 12 | Trias + Kristallin des Aiguilles-rouges-Massives |
| Lostorf $H_2S$ | NaCl | 12 | Muschelkalk |
| Grenzach | $Na_2SO_4$ | 10 | Muschelkalk |
| Eglisau Mittelwert | NaCl | 6, 8 | Buntsandstein |
| STV Bonifazius | Ca-+Na-$HCO_3$ | 6, 8 | Bündnerschiefer |
| Bex $H_2S$ | NaCl | 6, 3 | Steinsalz und Gipsführende Triaszone |
| Rhäzüns | Ca-+Na-$HCO_3$ | 5, 6 | Bündnerschiefer |
| Heustrich | $NaHCO_3$ | 5, 4 | Niesenflysch, Triaslage |
| Brigerbad | $Na_2SO_4$ | 5, 3 | |
| Säckingen | NaCl | 5, 2 | am Rhein, Nähe Schweiz |
| Aïn Garci | $NaHCO_3$ | 5, 1 | Tunesien |
| Peiden | $CaSO_4$+$NaHCO_3$ | 4, 6 | Gipsführender Triaszug d. Bündner-Schiefers |
| Karlsbader Mühlbrunn | $NaHCO_3$-$Na_2SO_4$ | 4, 5 | Tschechoslovakei |
| Mira | $Na_2SO_4$ | 4, 2 | Ungarn |
| Feutersoey | $NaHCO_3$ | 4, 1 | vermutl. Niesenflysch, wie Heustrich |
| STV Carola | Ca-+$NaHCO_3$ | 3, 9 | Bündner-Schiefer |
| Schinznach-Bad | $CaSO_4$+NaCl | 3, 2 | Muschelkalk |
| Wintersingen | $CaSO_4$ | 2, 8 | Gips-Keuper |
| Zurzach | $Na_2SO_4$ | 2, 8 | Buntsandstein |
| Bath, England | $CaSO_4$ | 2, 7 | |
| Sissach | $CaSO_4$ | 2, 6 | Keuper |
| Rheinfelden Magden | $CaSO_4$ | 2, 4 | Keuper-u. Liasschichten |

| Quellort u. Name des Wassers | Formel der Quellklasse | mg $H_3BO_3$ | Herkunft (J. Cadisch in G. Nussberger (1937) u. neuere Gutachten weiterer Autoren |
|---|---|---|---|
| Ragaz | $Ca(HCO_3)_2$ (Akratotherme) | 2, 3 | Seewerkalk und Schrattenkalk |
| Staffelegg | $CaSO_4$ | 2, 2 | vermutl. Muschelkalk, wie Densbüren |
| Gletsch | $Na_2SO_4$ | 1, 7 | |
| Meltingen, Mittelw. | $CaSO_4$ | 1, 5 | Muschelkalk |
| Bovernier | $Na_2SO_4$ | 1, 4 | |
| Sulz | $CaSO_4$+NaCl | 1, 3 | Muschelkalk |
| Sörenberg | $NaHCO_3$ akr. | 1, 3 | vermutl. Flysch |
| Eptingen | $CaSO_4$ | 1, 2 | gipsführende Keupermergel |
| Gurnigel | $CaSO_4$ | 0, 93 | Trias u. andere Sedimente der Préalpes-externes-Zone |
| Bad Gastein | $Na_2SO_4$ | 0, 91 | südl. Salzburg |
| Leuk | $CaSO_4$ | 0, 86 | Triashülle des Gasternkristallins |
| Passugg Belvedra | $Ca(HCO_3)_2$ | 0, 86 | Sandkalke mit Tonschieferlagen im Bündner-Schiefer |
| Olsberg | $CaSO_4$ | 0, 83 | Keuper |
| Flühli | Na+Ca-$HCO_3$ | 0, 80 | vermutl. Flysch |
| Saxon | $CaSO_4$ Akratotherme | 0, 80 | Sedimentmantel der altkristallinen Massive |
| Weissenburg | $CaSO_4$ | 0, 68 | Triaszone |
| Schinznach-Dorf | $CaSO_4$ | 0, 68 | Keuper |
| Vals | $CaSO_4$ | 0, 50 | ev. Triasdolomit, Sedimenthülle des Adulakristallin |
| Yverdon | $Ca(HCO_3)_2$ Akratotherme | 0, 48 | unbekannt |
| Lenk $H_2S$ | $CaSO_4$ | 0, 47 | Triasische "Zone des Cols" |
| Gansingen AG | $CaSO_4$ | 0, 40 | Muschelkalk oder Keuper |
| Lostorf Rheinfelden | $CaSO_4$ | 0, 40 | Keuper |
| Kapuziner | $CaSO_4$ | 0, 38 | Keuper |
| Passugg Theophil | $Ca(HCO_3)_2$ | 0, 36 | Bündner-Schiefer, |
| Schlegwegbad | $Ca(HCO_3)_2$ | 0, 36 | ev. Meeresmolasse |

| Quellort u. Name des Wassers | Formel der Quellklasse | mg $H_3BO_3$ | Herkunft (J. Cadisch in G. Nussberger (1937) u. neuere Gutachten weiterer Autoren |
|---|---|---|---|
| Blumenstein | $Ca(HCO_3)_2$ | 0,32 | Gürbeschuttkegel, Moorbildungen |
| Morgins | $CaSO_4$ | 0,26 | Triasischer Gips der Laubhorn-Schubmasse |
| Kaisten, F-Quelle | $CaSO_4$ | 0,24 | Muschelkalk |
| Grimmialp | $CaSO_4$ | 0,23 | Gipsführender Trias der "Zone submédiane" |
| Ramsach | $CaSO_4$ | 0,22 | vermutlich Keuper |
| STV Clozza | $Ca(HCO_3)_2$ | 0,21 | Bündner Schiefer |
| Kaisten | $CaSO_4$ | 0,21 | Muschelkalk |
| Adelboden | $CaSO_4$ | 0,15 | Trias |
| STV Vih | $Ca(HCO_3)_2$ | 0,15 | Bündner Schiefer |
| Gontenbad | $Ca(HCO_3)_2$ | 0,13 | Torfboden, Aquitanien unt. Süsswassermolasse |
| Yverdon Prairie | $CaSO_4$ | 0,13 | Trias |
| STV Sotsass | $Ca(HCO_3)_2$ | 0,11 | Bündner Schiefer |
| Lenk Fe | $CaSO_4$ | 0,10 | Triasische "Zone des Cols". Mesozoische Kalk- u. Gipshorizonte |
| Schwarzenburg | $Ca(HCO_3)_2$ Akratopege | 0,068 | Ob. Süsswassermol. |
| Elm | $Ca(HCO_3)_2$ Akratopege | 0,063 | autochthoner Altdorfersandstein. Dachschieferkomplexe |
| Knutwil | $Ca(HCO_3)_2$ Akratopege | 0,063 | Molasse |
| Salins VS | $CaSO_4$ | 0,063 | Trias |
| Henniez | $Ca(HCO_3)_2$ Akratopege | 0,063 | Molasse |
| Yverdon Bel Air | $CaSO_4$ | 0,057 | Trias |
| Längeneybad | $Ca(HCO_3)_2$ | 0,053 | |
| Aproz Mittelwert | $CaSO_4$ | 0,052 | Trias |
| Rütihubelbad | $Ca(HCO_3)_2$ | 0,040 | Molasse |
| Moosbad | $Ca(HCO_3)_2$ | 0,034 | ev. tert. Nagelfluh |

In der Reihe der Resultate nach abnehmendem Borsäuregehalt finden wir im Bereich von 850 bis 5, 6 mg $H_3BO_3$/lt, - Borquellen gemäss Art. 264, Buchstabe o der LMVO, - sozusagen nur Natriumquellen oder doch solche, die hohe Natriumgehalte aufweisen, wie STV Bonifazius mit 456 mg Natrium und Rhäzüns mit 196 mg pro lt. Ein borhaltiges Wasser weist nach LMVO 4 mg $HBO_2$ oder umgerechnet 5, 6 mg $H_3BO_3$/lt auf. Diese in der LMVO festgelegte Grenze geht in der Tabelle 71 nach Rhäzüns mit 5, 6 mg $H_3BO_3$/lt durch, kurz nachher werden die Mineralquellen in Natrium- und Calciumquellen aufgeteilt. Nach Zurzach folgen nur noch 5 Natriumquellen akratischer Konzentration.

Die erste reine, d.h. Natrium-arme, Calciumquelle finden wir erst bei 2, 8 mg $H_3BO_3$/lt: Wintersingen. Von den Quellen akratischer Konzentration abgesehen (Gletsch, Bovernier, Sörenberg, Bad Gastein und Flühli) weisen alle Natrium-reichen Quellen Borgehalte über 2, 7 mg $H_3BO_3$/lt auf, wobei dann die meisten zu den Borquellen gehören; die Ueberschneidung der Natriumquellen und Calciumquellen erstreckt sich praktisch nur von Bonifazius (6, 8) bis Zurzach (2, 8).

Die 12 mitgenommenen ausländischen Mineralwässer fügen sich in das entworfene Bild ein, wonach die Bor-reichen Quellen zu den Natriumklassen, die Bor-armen zu den Calciumklassen gehören. Bei den akratischen Quellen wiederholt sich die Reihenfolge im kleineren Massstab: Zuerst finden wir die Natrium-reichen Quellen wie Gletsch, Bovernier, Sörenberg, Bad Gastein und Flühli, und erst gegen Schluss die Calcium-reichen Akratopegen. Die Therme von Bad Ragaz steht als Ausnahme mit 2, 3 mg $H_3BO_3$/lt sehr weit vorne. (Mehr darüber s. Seite 169). Tabelle 71 liefert das Material, um die Resultate in Bereiche einzuteilen. Dann sieht man, welche Borgehalte am meisten vorkommen und wie das Mineralwasser vom Trinkwasser abgegrenzt werden kann.

c. Die Einteilung der Borwerte in Bereiche

Wir ordnen die Resultate in 4 Bereiche: Die eigentlichen Borquellen, die Wässer mittleren Gehaltes, Natrium- und Calcium-Quellen umfassend, die Calciumquellen über dem Trinkwasserbereich und die Quellen im Trinkwasserbereich, welche auch nur Ca-Quellen sind, davon sind 8 von akratischer Konzentration.

Tabelle 72 enthält die Aufstellung, die eine Art Variationsstatistik darstellt.

Tabelle 72

Einteilung der Borwerte in Bereiche

| Bereich | Borgehalt mg $H_3BO_3$/1t | Anzahl Quellen | % |
|---|---|---|---|
| I Borhaltige Wässer | 850 - 5,6 | 19 | 23 |
| II Na- und Ca-Quellen | 5,4 - 0,80 | 30 | 37 |
| III Nur Ca-Quellen | 0,68 - 0,32 | 11 | 13 |
| IV Ca-Quellen im Trinkwasserbereich | 0,27 - 0,034 | 22 | 27 |
| | Summen | 82 | 100 |

Tabelle 72 zeigt, dass ca. 1/5 der untersuchten Mineralquellen zu den Borquellen gehören. Die Hälfte weist mehr Bor als das Bor-reichste Trinkwasser der Schweiz auf, und nur etwa ein Drittel gehört dem Trinkwasserbereich an. Von diesen 22 Quellen handelt es sich bei 8 um solche akratischer Mineralisation. Diese Mineralisationen sind nicht etwa wenig unter 1 000 mg /1t, sondern wie die Trinkwässer um 400 mg/1t. Von den 82-8 Mineralquellen fallen dann nur 14 oder 19 % in den Trinkwasserbereich. Die Ueberschneidung der beiden Bereiche ist also gering. Tabelle 73 veranschaulicht dies.

Tabelle 73

Gegenüberstellung der Trinkwasser- und Mineralwasserwerte ohne Akratopegen. Ordnung nach zunehmendem Borgehalt

| Trinkwässer | mg $H_3BO_3$/lt | | Mineralwässer |
|---|---|---|---|
| Lugano | 0,042 | | |
| Goumois | 0,045 | | |
| Neuenburg | 0,049 | | |
| | | 0,052 | Aproz-Mittelwert |
| Bern | 0,053 | | |
| | | 0,060 | Yverdon Bel Air |
| Charmoille & Lausanne | 0,063 | 0,063 | Salins |
| Genf & Chur | 0,068 | | |
| La Chaux de Fonds, Densbüren Land, Soyhières | 0,074 | | |
| Seleute & Burgdorf | 0,086 | | |
| St. Gallen | 0,097 | | |
| Weissenburg & Zürich | 0,10 | 0,10 | Lenk Eisenquelle |
| Yverdon, Winterthur, Luzern | 0,11 | 0,11 | STV Sotsass |
| | | 0,13 | Yverdon Prairie |
| | | 0,15 | Adelboden & STV Vih |
| Densbüren Haus | 0,18 | | |
| Schinznach-Dorf | 0,19 | | |
| Les Fouchies | 0,21 | 0,21 | Kaisten & STV Clozza |
| | | 0,22 | Ramsach |
| Basel | 0,23 | 0,23 | Grimmialp |
| | | 0,24 | Kaisten, F-Quelle |
| Bellerive | 0,26 | 0,26 | Morgins |
| Frauenfeld Höchstwert | 0,27 | . | |
| | | . | |
| | | . | |
| | | . | |
| | | (hier folgt nun die ganze Tabelle 71 in umgekehrter Reihenfolge) | |

Die Akratopegen würden alle in den Trinkwasserbereich fallen und das Bild unübersichtlich machen, sie wurden deshalb in Tabelle 73 weggelassen. Die Trinkwässer von Frauenfeld, Bellerive, Basel, Les Fouchies, Schinznach-Dorf und Densbüren Haus sind hoch, weil es sich entweder um aufbereitetes Flusswasser oder um Quellwasser aus besonders Bor-reichen Schichten handelt. Die Grenze zwischen Mineral- und Trinkwasser könnte also bereits nach 0,11 mg $H_3BO_3$/lt gezogen werden, dann würden nur noch 5 Mineralquellen im engeren Trinkwasserbereich verbleiben. Der Wert 0,11 ist gleichzeitig der auf Seite 114 errechnete Durchschnitt für

Trinkwasser, als Grenzwert zur Unterscheidung von Trink- und Mineralwasser scheint er uns zu willkürlich zu sein.

Jedenfalls enthalten nach unseren Messungen fast alle Mineralwässer mehr Bor als das von uns gefundene Bor-reichste Trinkwasser: Frauenfeld-Murkart mit 0,27 mg $H_3BO_3$/lt. Es frägt sich, ob nicht bereits ein tieferer Gehalt an Borsäure als die LMVO ihn vorschreibt ein Wasser zu einem Mineralwasser qualifiziert; auf Grund der untersuchten Trinkwässer könnte der Wert von 0,30 mg $H_3BO_3$/lt genommen werden, die Anzahl der 25 miteinbezogenen Trinkwässer scheint uns aber doch etwas zu klein zu sein, es können noch Bor-reichere Trinkwässer vorkommen.

Wir schlagen deshalb vor, dass als hinreichende (aber nicht notwendige) Bedingung für ein Mineralwasser der Gehalt von 0,80 oder rund 1,0 mg $H_3BO_3$ zu gelten habe (und nicht 5,6 mg $H_3BO_3$, d.h. 4,0 mg $HBO_2$, gemäss der geltenden Lebensmittelverordnung). Etwa die Hälfte der untersuchten Mineralquellen würden dann zu den Borquellen gehören, nicht nur ein Fünftel.

Der nächste Abschnitt enthält die Resultate nach Quellklassen geordnet, die Verteilung der hohen Borgehalte bei den Natrium-reichsten Quellen wird verdeutlicht.

## d. Die Ordnung der Resultate nach Quellklassen

Bei den untersuchten Mineralwässern wurde vielfach gleichzeitig eine Gesamt- oder Kurzanalyse durchgeführt, um die wichtigsten Bestandteile des Wassers zu kennen. Die Angaben der bestimmten Ionen wurden in Millivale umgerechnet, und die Millivalsummen von Kationen und Anionen je = 100 % gesetzt. Daraus konnten die sog. Millivalprozente errechnet werden, woraus sofort sichtbar wird, welches Kation und welches Anion überwiegen. Wir teilen die Quellen je nach vorwiegendem Kation und Anion in nur 6 Klassen (Tabelle 74) ein und verzichten auf eine weitere Auffächerung, wie man sie etwa auf Grund der LMVO vornehmen könnte. Eisenwässer (LMVO Art. 264, Buchstabe l) werden deshalb zu den Akratopegen und $Na_2SO_4$-haltige thermale und subthermale Quellen den $Na_2SO_4$ Wässern zugeschlagen. Allerdings teilen wir die Wässer, in denen $Ca$ und $HCO_3$ überwiegen, auf Grund der Gesamtmineralisation in akratische und echte Mineralwässer ein, d.h. solche mit mehr als 1 g/lt; die letztgenannte Gruppe gehört dann gleichzeitig den einfachen Säuerlingen (Art. 264, p, LMVO) an. Jede Quelle wird streng nach überwiegendem Salz nur einer Klasse zugeordnet, dagegen müssen in Abschnitt 3.b. einige Quellen wiederholt diskutiert werden.

Tabelle 74

Quellklassen

| Bezeichnung | überwiegendes Kation | überwiegendes Anion |
|---|---|---|
| Akratopegen & Akratothermen | Calcium = Ca | Hydrogencarbonat=$HCO_3$ |
| Calcium-Hydrogen-karbonat-Wasser | " | " |
| Calcium-Sulfat-Wasser | " | Sulfat = $SO_4$ |
| Natrium-Hydrogen-karbonat-Wasser | Natrium = Na | Hydrogencarbonat=$HCO_3$ |
| Natrium-Sulfat-Wasser | " | Sulfat = $SO_4$ |
| Natrium-Chlorid-Wasser mit Rohsolen & Mutterlaugen | " | Chlorid = Cl |

Tabelle 75 ordnet die Resultate den Quellklassen zu. Wir ziehen es vor, die Angaben über Calcium, Natrium und Gesamtmineralisation nicht in Millivalen, sondern in Milligrammen zu machen (die Ca-Na-Verhältnisse wären nicht wesentlich verschieden, da 20 mg Ca und 23 mg Na einem m-Val entsprechen). Werte ausländischer Quellen werden jeweils am Schluss der einzelnen Klassen aufgeführt. Soweit bekannt, werden die Temperaturen von Thermen in Celsiusgraden angegeben.

Tabelle 75

Einteilung der Mineralwässer in Quellklassen

| Name des Wassers | Ca | Na | Gesamt-mineralisation | $H_3BO_3$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| | mg/lt | mg/lt | mg/lt | mg/lt | |
| Akratopegen (s.S. 129) | | | | | |
| Blumenstein | 160 | 5,5 | 760 | 0,32 | eisenhaltig |
| Elm | 122 | 2,8 | 540 | 0,063 | |
| Gontenbad | 94 | 3,7 | 520 | 0,13 | eisenhaltig |
| Henniez | 120 | 6 | 400 | 0,063 | |
| Knutwil | 89 | 5 | 510 | 0,063 | schwach eisenhaltig |
| Längeneybad | 87 | 4,1 | 360 | 0,053 | eisenhaltig |
| Moosbad | 82 | 4,3 | 450 | 0,034 | eisenhaltig |
| Rütihubelbad | 106 | 5,4 | 530 | 0,040 | |
| Schlegwegbad | 65 | 2,5 | 350 | 0,36 | eisenhaltig |
| Schwarzenburg | 62 | 6 | 260 | 0,068 | |
| Akratothermen | | | | | |
| Ragaz | 55 | 29 | 400 | 2,3 | $37^{o}$ |
| Yverdon $H_2S$ | 47 | 28 | 330 | 0,48 | $24^{o}$ früher $NaHCO_3$, heute $Ca(HCO_3)_2$ |
| Calciumhydrogenkarbonatwässer, Kalkquellen, zugleich Säuerlinge | | | | | |
| Passugg Belvedra | 350 | 99 | 1920 | 0,86 | |
| Passugg Theophil | 278 | 36 | 1530 | 0,36 | |
| Rhäzüns | 284 | 196 | 1760 | 5,6 | signifikanter Na-Gehalt |
| STV Bonifazius | 816 | 456 | 5680 | 6,8 | signifikanter Na-Gehalt |
| STV Carola | 112 | 14 | 611 | 3,9 | |
| STV Clozza | 352 | 3 | 1560 | 0,21 | |
| STV Sotsass | 512 | 5,4 | 2260 | 0,11 | |
| STV Vih | 488 | 9,9 | 1600 | 0,15 | |
| Calcium-Sulfat-Wässer, Gipsquellen | | | | | |
| Adelboden | 524 | 5,8 | 1950 | 0,15 | |
| Aproz Mittelwerte | 520 | 7 | 2130 | 0,052 | |
| Eptingen | 349 | 5,2 | 1470 | 1,2 | |
| Gansingen | 216 | 4 | 1000 | 0,4 | |
| Grimmialp | 542 | 9,3 | 2100 | 0,23 | |
| Gurnigel | 432 | 23 | 1800 | 0,93 | |
| Kaisten, F-Quelle | 201 | 2,7 | 1000 | 0,24 | |
| Kaisten, $CaSO_4$ | 238 | 2,4 | 1100 | 0,21 | |

| Name des Wassers | Ca | Na | Gesamt-mineralisation | $H_3BO_3$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| | mg/lt | mg/lt | mg/lt | mg/lt | |
| Lenk $H_2S$ | 590 | 17 | 2300 | 0,47 | |
| Lenk Fe | 582 | 7,8 | 2250 | 0,10 | |
| Leuk | 485 | 17,4 | 1970 | 0,86 | 51° |
| Lostorf | 255 | 11,8 | 1260 | 0,4 | |
| Meltingen Mittelwerte | 580 | 5 | 2550 | 1,5 | |
| Morgins | 554 | 5 | 2230 | 0,26 | |
| Olsberg | 506 | 7,9 | 2400 | 0,83 | |
| Peiden | 411 | 102 | 2100 | 4,6 | hoher Na-Gehalt, Säuerling |
| Ramsach | 354 | 2,8 | 1310 | 0,22 | |
| Rheinfelden Magden | 496 | 14 | 2700 | 2,4 | |
| Rheinfelden Kapuziner | 152 | 30 | 800 | 0,38 | |
| Salins VS | 588 | 13 | 2600 | 0,063 | |
| Saxon VS | 114 | 23 | 780 | 0,81 | 24° akratisch |
| Schinznach-Bad | 281 | 289 | 2200 | 3,2 | hoher Na-Geh. 30° |
| Schinznach-Dorf | 589 | 6,3 | 2490 | 0,68 | |
| Sissach | 618 | 10,4 | 2550 | 2,6 | |
| Staffelegg | 611 | 6,7 | 2650 | 2,2 | |
| Sulz | 186 | 200 | 1330 | 1,3 | hoher NaCl-Gehalt |
| Vals | 355 | 9 | 1600 | 0,50 | 25° |
| Weissenburg | 352 | 17 | 1680 | 0,68 | 26° |
| Wintersingen | 584 | 8,6 | 2450 | 2,8 | |
| Yverdon Prairie | 246 | 15 | 1260 | 0,13 | |
| Yverdon Bel-Air | 250 | 15 | 1300 | 0,057 | |
| Ausland: Bath, England | 392 | 174 | 2213 | 2,7 | 48° |
| Natriumhydrogenkarbonat-Wässer, alkalische Wässer, Natronwässer (zugleich Säuerlinge oder Schwefelwässer) | | | | | |
| Feutersoey | 6,8 | 165 | 660 | 4,1 | Schwefelw. |
| Flühli | 40 | 50 | 320 | 0,80 | Schwefelw. |
| Heustrich | 2,5 | 270 | 1050 | 5,4 | Schwefelw. |
| Passugg Fortunatus | 178 | 2120 | 9290 | 38 | alkalische Säuerlinge |
| Passugg Ulricus | 229 | 1790 | 8110 | 32 | |
| STV Emerita | 648 | 3400 | 10400 | 680 | |
| STV Luzius | 640 | 3870 | 13540 | 850 | |
| STV Lischana | 200 | 770 | 5730 | 110 | |
| STV Sfondraz | 804 | 1375 | 6050 | 390 | |
| Sörenberg | 49 | 180 | 660 | 1,3 | Schwefelw. |

| Name des Wassers | Ca | Na | Gesamt-mineralisation | $H_3BO_3$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| | mg/lt | mg/lt | mg/lt | mg/lt | |
| Ausland: | | | | | |
| Aïn Garci, Tunesien | 200 | 480 | 2600 | 5,1 | |
| Gleichenberger, Oesterr. | 200 | 1040 | 5300 | 19 | |
| Güssinger, Oesterr. | 200 | 800 | 3900 | 24 | |
| Karlsbad-Mühlbrunn, Tschechoslovakei | 130 | 1800 | 6500 | 4,5 | fast ebenso viel $Na_2SO_4$ |
| Preblauer, Oesterr. | 270 | 510 | 3900 | 14 | |
| Rogaska-Slatina, Tschechoslovakei | 470 | 1130 | 10500 | 23 | |
| Natriumsulfatwässer, Salinische Bitterwässer, Glaubersalzquellen, meist Thermen | | | | | |
| Bovernier | 35 | 45 | 310 | 1,4 | 21° |
| Brigerbad | 90 | 140 | 810 | 5,3 | 42° |
| Gletsch | 6 | 50 | 190 | 1,7 | 18° Subtherme |
| Lavey | 52 | 280 | 1080 | 12 | 44° |
| Zurzach | 44 | 270 | 1000 | 2,8 | 40° |
| Ausland: | | | | | |
| Bad Gastein, Oesterr. | 20 | 80 | 360 | 0,91 | 46° |
| Grenzach, Deutschl. | 380 | 1810 | 7600 | 10 | 12° |
| Mira, Ungarn | 220 | 6000 | 21500 | 4,2 | |
| Natriumchloridwässer, Kochsalzquellen oder muriatische Wässer | | | | | |
| Baden, Mittelwerte | 540 | 700 | 4500 | 21 | 46°, Viel $CaSO_4$ |
| Bex | 140 | 1200 | 3500 | 6,3 | Schwefelkochsalzquelle |
| Eglisau, Mittelwerte | 30 | 1050 | 3000 | 6,8 | Subthermen |
| Lostorf | 650 | 2000 | 4400 | 12 | Subthermale Schwefelquelle |
| Ausland: | | | | | |
| Bad Hall Tassilo, Oesterr. | 150 | 5700 | 16000 | 100 | Jod-Sole-Heilq. |
| Säckingen b. Rheinfelden | 62 | 320 | 1040 | 5,2 | Therme |
| Rohsolen, Mutterlauge | | | | | |
| Bex, Rohsole | 2500 | 125000 | 320000 | 30 | |
| Rheinfelden Rohsole | 1722 | 132000 | 342000 | 11 | |
| Schweizerhalle Rohsole | 1620 | 119000 | 324000 | 30 | |
| Bex, Mutterlauge | 900 | 130000 | 340000 | 910 | |

Die Einteilung der Resultate nach Quellklassen macht ebenso deutlich, dass die hohen Bor-Gehalte bei den Natrium-Quellen vorkommen. Im nächsten Abschnitt werden für Mineralwasser allgemein und für die einzelnen Quellklassen Mittelwerte abgeleitet.

e. Die Berechnung von Durchschnittswerten

Während die Borwerte der Trinkwässer ziemlich einheitliche Grössenordnungen aufweisen und die Berechnung eines Durchschnittswertes sinnvoll ist, kommen bei den Mineralwässern Borsäuregehalte von 0,052 - 850 mg $H_3BO_3$/1t vor. Aus allen 82 in Tabelle 71 aufgeführten Werten kann für Mineralwasser ein Durchschnittswert von 29 mg $H_3BO_3$/1t errechnet werden. Lässt man die 5 höchsten Gehalte über 100 mg $H_3BO_3$/1t beiseite, erhält man aus den verbleibenden 77 Werten den

Durchschnitt von 2,8 mg $H_3BO_3$/1t,

was immer noch fast 30 mal mehr ist als der Trinkwasserdurchschnitt von 0,11 mg $H_3BO_3$/1t. Aufschlussreicher dürften die in jeder Quellklasse aus Tabelle 75 bestimmten Mittelwerte sein. (Tabelle 76).

Tabelle 76

Mittelwerte innerhalb der einzelnen Quellklassen
(Ausländische Quellen mitgerechnet)

| Quellklasse | Anz. Werte | Bereich mg $H_3BO_3$/1t | Mittelwert mg $H_3BO_3$/1t |
|---|---|---|---|
| Akratopegen | 10 | 0,034-0,36 | 0,12 |
| Akratothermen | 2 | 0,48-2,3 | 1,4 |
| alle akratischen Quellen | 12 | 0,034-2,3 | 0,32 |
| Calciumhydrogenkarbonatwässer | 8 | 0,11-6,8 | 2,2 |
| Calciumsulfatwässer | 32 | 0,052-2,8 | 1,0 |
| Natriumhydrogenkarbonatwässer | 16 | 0,80-850 | 137 |
| ohne Scuol-Tarasp-Vulpera | 12 | 0,80 -38 | 14 |
| Natriumsulfatwässer | 8 | 0,91-12 | 4,5 |
| Natriumchloridwässer | 6 | 5,2-100 | 25 |
| NaCl-Wässer ohne Bad Hall | 5 | 5,2-21 | 10 |
| Na-arme Calciumquellen | 47 | 0,034-2,8 | 0,63 |
| Alle Calciumquellen | 52 | 0,034-6,8 | 1,0 |
| Alle Natriumquellen | 30 | 0,80-850 | 79 |
| Natriumquellen ohne die Werte über 100 mg/1t | 25 | 0,80-38 | 10 |

Tabelle 76 zeigt, dass die Natriumquellen im Durchschnitt höhere Borgehalte als die Calciumquellen aufweisen; das ist immer noch der Fall, wenn man die 5 höchsten Werte zur Mittelbildung ausschliesst. Lässt

man die ausländischen Beispiele beiseite, ändern sich die Durchschnittswerte nicht wesentlich.

Die Betrachtung der Mineralwässer in chemischer Hinsicht hat gezeigt, dass sie im Mittel 30 mal mehr Bor als die Trinkwässer enthalten und dass bei den Mineralwässern die Quellen mit Natrium als Hauptkation im Mittel 10 mal mehr Bor als die Quellen mit Calcium als Hauptkation aufweisen.

Die relativ hohe Temperatur des Ragazer-Wassers hat uns auf den Gedanken gebracht, nachzusehen, ob die Temperatur allein bereits einen hohen Borgehalt garantiert.

f. Borgehalt und Quelltemperatur

Wenn man die Resultate nach steigender Quelltemperatur anordnet, so erhält man 3 Gruppen: die Thermen ab 20°, die Subthermen ab 15° und die kalten Quellen. Innerhalb jeder Gruppe kommen alle Borsäurewerte vor.

Tabelle 77

Bereiche der Borsäuregehalte je nach Temperaturbereich

| Temperaturbereich Grad Celsius | Bezeichnung | Borsäurebereich mg $H_3BO_3$/lt |
|---|---|---|
| bis 15 | kalte Quellen | 0,03 bis 850 |
| 15 bis 20 | Subthermen | 0,7 bis 30 |
| 20 und mehr | Thermen | 0,4 bis 21 |

In Tabelle 77 ist kein Zusammenhang zwischen Borgehalt und Quelltemperatur erkennbar. Bei der Betrachtung der einzelnen Quellgruppen in den folgenden Abschnitten ergeben sich einige Effekte, die vorweggenommen werden sollen:

2 Akratothermen, Ragaz und Yverdon, fallen durch erhöhte Borgehalte auf. 4 alpine Gipsthermen enthalten etwas mehr Borsäure als die übrigen Vertreter dieser Gruppe. Bei den Natrium-Sulfat-Quellen handelt es sich um Thermen und Subthermen (Ausnahme: Grenzach).

Im nächsten Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, woher das Bor in die Mineralwässer kommt und warum die Unterschiede zwischen Na- und Ca-Quellen auftreten.

3. Die Betrachtung der Mineralwässer in geochemischer Hinsicht

Es kann nicht das Hauptziel einer chemischen Arbeit sein, nun auch für jedes angeführte Resultat einer Borbestimmung in einem Wasser eine vollständige Erklärung in geologischer und geochemischer Hinsicht zu liefern. Die Wässer werden in verschiedene Gruppen, je nach Mineralisation oder regionalem Auftreten, aufgeteilt. Die Kenntnisse über die Geochemie und das Vorkommen des Bors in Gesteinen werden verwertet, ferner wurde das Verhältnis B : Cl, soweit es uns sinnvoll erschien, zur Interpretation herangezogen.

a. Bemerkungen zur Geochemie des Bors

α) Das Bor in den Ozeanen

Wie schon im Kapitel I erläutert, ist das Bor ein Entgasungsprodukt der Erde, sowie in geringer Konzentration Bestandteil von Mineralien der Restkristallisationen wie der bereits genannte Turmalin. Dieses Bormineral kommt aber nur in geringer Menge vor und ist zudem nur wenig löslich; es dürfte als Borlieferant für Wässer eine nur unbedeutende Rolle spielen. Ganz anders ist das bei den vulkanischen Exhalationen, wie Kohlendioxid-Austritte, die Borsäure und andere Borverbindungen mitbringen. Durch die Verwitterung gelangte dieses Bor im Verlaufe der Erdgeschichte in die Ozeane. Ueber den Borgehalt des Meerwassers bestehen ziemlich einheitliche Auffassungen. Im Gmelin (1954) und in neueren Büchern, worunter J.P. Riley (1965) finden sich viele Angaben von Borgehalten von Meerwasserproben verschiedenen Ursprungs. Die Angaben bewegen sich mit geringer Variationsbreite um

$$4600\ \mu g\ B = 26\ mg\ H_3BO_3/1t$$

Wahrscheinlich liegt das Bor als $H_3BO_3$ echt gelöst vor, ein Teil davon eventuell als Didiolkomplex (J.P. Riley 1965). Einzig für die Ostsee wird im Gmelin ein Gehalt von 840 µg Bor und für das Kattegatt (zwischen Schweden und Dänemark) 2420 µg Bor pro lt angegeben. (Auch sonst ist das Meer dort eher süsswasserähnlich).

Die zuerst erwähnten Zahlen konnten durch 3 Borbestimmungen in Meerwasserproben bestätigt werden: wir fanden im

- Meerwasser aus dem Mittelmeer, erhoben bei Estepona, Spanien: 5200 µg Bor = 30 mg $H_3BO_3$/lt
- Meerwasser aus dem Mittelmeer, erhoben in Tunesien: 4800 µg Bor = 27 mg $H_3BO_3$/lt
- Meerwasser aus der Nordsee, als Biomaris im Reformhaus gekauft: 4500 µg Bor = 26 mg $H_3BO_3$/lt

Durch verschiedene Prozesse wird den Ozeanen laufend Bor entzogen: Ein geringer Teil durch windverfrachtetes Meerwasser, am meisten jedoch infolge Chemosorption beim Sedimentieren von Tonteilchen. Wesentliche Borverluste erfolgten beim Abscheiden der Borate als Magnesiumborate beim totalen Eindunsten von Meeresbecken.

H. Harder (1959) berichtete, dass Goldschmidt angenommen hatte, der Borgehalt der Ozeane nehme ab und dass Landergren der Ansicht gewesen war, der Borgehalt der Ozeane wäre seit dem Kambrium konstant geblieben. Harder kam auf Grund seiner ausgedehnten Arbeiten über die Geochemie des Bors zur gleichen Erkenntnis wie Landergren, da junge und alte Sedimente etwa die gleichen Borgehalte aufwiesen. Harder nahm an, dass das Bor schon im Urozean gewesen sein müsse. Aus den von uns bestimmten Borgehalten in Flusswässern versuchten wir, für die Zeit seit dem Kambrium, also für die letzten $6 \cdot 10^8$ Jahre, eine Borbilanz für das Meerwasser aufzustellen:

Borverlust

V. M. Goldschmidt (1970) berechnete die Gesamtmasse der gebildeten Sedimente (up to the present) auf 169, 5 kg pro $cm^2$ Erdoberfläche. Aus der Erdoberfläche von $5 \cdot 10^{18}$ $cm^2$ und einem angenommenen mittleren Borgehalt von 100 mg B pro kg Sedimentgestein erhält man eine Borentnahme aus den Ozeanen von $8 \cdot 10^{13}$ Tonnen Bor durch die Sedimentation für diese letzten $6 \cdot 10^8$ Jahre.

Borzufuhr

Die Borzufuhr kann auf zwei Arten berechnet werden:

1. Aus Gesteinswerten

Goldschmidt zitiert die Angabe, dass pro Jahr 25 Tonnen Urgestein pro $km^2$ Erdoberfläche ins Meer gebracht werden. Aus der gesamten Landfläche von $1,5 \cdot 10^8$ $km^2$, einem angenommenen eher hohen Gehalt von 10 mg B pro kg Urgestein, ergibt sich für die Zeit von $6 \cdot 10^8$ Jahren eine Zufuhr von $2,2 \cdot 10^{13}$ t Bor. Diese Zufuhr wäre zu gering. Setzt man jedoch für das verfrachtete Gestein einen Gehalt von 35 mg B/kg ein, ein Wert, der zwischen Urgestein und Sedimenten liegt und damit der Wirklichkeit entsprechen dürfte, erhält man eine Zufuhr von $8 \cdot 10^{13}$ Tonnen, damit wären Entnahme und Zufuhr im Gleichgewicht.

2. Aus Flusswasserwerten

K. H. Wedepohl (1967) gab an, dass als Flüsse pro Jahr $2,7 \cdot 10^{13}$ t Wasser ins Meer gelangen. Aus Tabelle 67, Seite 125, wo unsere Werte für Flusswässer enthalten sind, werden die höchsten Werte sowie die tiefste Zahl entnommen und für alle Flüsse der Welt gleichgesetzt. In Tabelle 78 werden aus der totalen Wassermenge die durch die Flüsse ins Meer gebrachten Bormengen errechnet.

Tabelle 78

Totale Bormengen, von den Flüssen ins Meer gebracht

(Totale Wassermenge: $2,7 \cdot 10^{13}$ t/Jahr während $6 \cdot 10^{8}$ Jahren)

| Borkonzentration und Bezeichnung des Flusswassers | | Totale Bormenge, seit Kambrium ins Meer gebracht |
|---|---|---|
| 7 µg Bor/lt: | Aare im Oberlauf, ohne zivilisatorische Einflüsse | $11,4 \cdot 10^{13}$ t |
| 51 µg Bor/lt: | Rhein bei Basel, durch Abwässer belastet | $83 \cdot 10^{13}$ t |
| 65 µg Bor/lt: | Donau bei Budapest | $105 \cdot 10^{13}$ t |

Nur, wenn man die sehr geringe Borkonzentration von 4, 9 µg B/lt annimmt, erhält man die durch Sedimentation entnommene Bormenge von $8 \cdot 10^{13}$ t.

Da nun die von uns untersuchten Flusswasserproben bis 13 mal höhere Borgehalte aufweisen, kommen wir, im Gegensatz zu Harder und Goldschmidt, zum Schluss, dass die Borkonzentration in den Ozeanen mit der Zeit zunehmen wird, es sei denn, die Sedimentationsrate vergrössere sich derart, dass sich das Gleichgewicht zwischen Zufuhr und Entnahme wiederum einstellt.

β) Das Bor in den Gesteinen

Geochemische Berechnungen über den durch die Verwitterung hervorgerufenen Stoffumsatz an der Erdoberfläche gehen im allgemeinen von der Vorstellung aus, dass die bei der Verwitterung der magmatischen Gesteine freigewordenen Elemente sich im Meerwasser und in den Sedimenten wiederfinden. H. Harder (1961, Gött. Nachr.) rechnete die geochemische Verteilung des Bors und erkannte, dass die Hauptmenge in den Sedimenten gebunden sei und nicht im Wasser gelöst vorliege, wie etwa die Halogenide. Das Bor wird also in den Sedimenten gegenüber dem Meerwasser angereichert. Daraus erklären sich die gegenüber Meerwasser erhöhten B/Cl-Quotienten.

Durch Ausscheidungsprozesse wird dem Meer ständig Bor entzogen. Beim Eindampfen des Meerwassers wird das Bor in einigen Horizonten der Salzlagerstätten angereichert und ist damit in den Rohsolen nachweisbar.

Der Borgehalt des Zechsteinmeeres (dem Lieferant der mitteldeutschen Salzlagerstätten) war kaum ausreichend gewesen; es muss eine lokale Anreicherung durch submarine Thermalquellen oder Auslaugung von Boratvorkommen im umgebenden Festland während der Entstehung der Salze stattgefunden haben. Die Meerwasserverdunstung lieferte Boracit $Mg_6Cl_2B_{14}O_{26}$ und Kaliborit $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9\,H_2O$. Diese Verbindungen sind offenbar etwas mehr löslich und zudem in geringerer Menge als das Natriumchlorid vorhanden. Sie scheiden sich erst nach seinem Ausfallen ab.

Neben der Bildung mariner Salzlagerstätten ist die Bildung von tonigen Sedimenten und anderer Schichten aus dem Meerwasser zu erläutern. In der sehr umfassenden Behandlung der Geochemie des Bors von H. Harder (1959 und 1961, Gött. Nachr.) findet man Hunderte von Borgehalten von Mineralien und Gesteinen, sowie eine schematische Darstellung des Kreislaufes des Bors. Die wichtigsten Ergebnisse von Harder seien in Tabellenform zusammengestellt.

Tabelle 79

Borgehalte von Mineralien und Gesteinen nach H. Harder (1959 u. 1961)

| Untersuchte Objekte | | Borgehalt in mg B/kg |
|---|---|---|
| Helle Glimmer, Muskowit, Illit, Glaukonit | | bis 2000 |
| Silizium-Oxide | | unter 10 |
| Karbonate, Sulfate | | nicht nachweisbar |
| Magmatische Gesteine | basische: 3-60 | Mittel 5 |
| | saure: 1 - 650 | Mittel 30 |
| Salztone Zechstein | | 1200 - 2150 |
| Tiefseetone | | 200 |
| Marine Tone | | 90 - 180 |
| Limnische Tone = Süsswasser-Tone | | 15 - 45 |
| Durchschnitt für Sedimente ohne Tiefseetone | | 85 |
| Durchschnitt für Sedimente mit Tiefseetonen | | 110 |
| Kalke, Dolomite und Mergel | | 20 |
| Metamorphe Gesteine, z.B. Gneise | | 0,5 - 3,5 |

Ein Vergleich mit den magmatischen Gesteinen, in denen als Mittelwert 10 mg B/kg angenommen wird, zeigt, dass in den Sedimenten rund 10 mal mehr Bor vorhanden ist; es findet also durch das Meer eine starke Anreicherung des Bors in den Sedimenten der äusseren Erdrinde statt. Mineralogisch sind die muskowitischen Glimmer, auf Grund ihrer Fähigkeit, Bor in das Gitter einzubauen, für die geochemische Häufigkeit von ausschlaggebender Bedeutung. Harder zeigte 1961 (Geochim. und Cosmochim. Acta) experimentell, dass das Bor von muskowitischem Glimmer, dem Illit, nicht adsorptiv gebunden sondern an

Stelle von Al oder Si eingebaut wird und nachher nicht mehr auswaschbar ist. Die Austauschrate nahm mit steigender Temperatur und Borkonzentration und mit der Zeit zu. Diese Fakten erklären die hohen Borgehalte der Tiefseetone, der Salztone und der marinen Tone, sowie die tiefen Borgehalte der Süsswassertone. Trotzdem kann vom Borgehalt eines Sedimentes nicht vorbehaltlos auf die Salinität des Entstehungsmilieus geschlossen werden. D.M. Hirst (1962) und G.D. Nicholls (1963) machten aufmerksam, dass, wenn das Bor nach dem Eintritt ins Kristallgitter nicht mehr auswaschbar sei, es sich auch um Bor handeln könne, das sich schon von einem früheren Sedimentationszyklus her im betreffenden Illit befunden habe. P.E. Potter konnte jedoch (1963) von 33 alten Schiefern, deren Entstehungsbedingungen und Entstehungsorte anderweitig bekannt waren, die meisten auf Grund des Borgehaltes übereinstimmend lokalisieren.

Diagenese und Metamorphose setzen durch Wärmeeinwirkungen den Borgehalt der Sedimente wieder auf 1/4 bis 1/5 herab. Dieses Bor wird der Hydrosphäre wieder zugeführt. Der Borgehalt der metamorphen Gesteine liegt nach Harder wesentlich tiefer. Er erläutert als Abschluss den vollständigen Kreislauf des Bors, woraus als für uns wesentlich nur die Kette: Meerwasser-Sediment-Sedimentgestein-Metamorphite herausgegriffen sei. Von allen Stufen geht das Bor durch die Verwitterung wieder in das Meer zurück. Ein Teil der Metamorphite kann sogar wieder mit dem Magma in Kontakt kommen, wobei ein weiterer Bor-Verlust stattfindet durch Entgasung. Zu berücksichtigen ist ausserdem das Wachstum von Turmalin bei metamorphen Vorgängen. Das Bor geht hierbei in eine unlösliche Form über (M. Frei 1969).

Wichtig ist ferner die Arbeit von A. Hasler (1942), welcher Autor zahlreiche Sedimente aus Alpen und Jura in der Schweiz auf ihren Borgehalt geprüft hat. (Man suchte damals nach landeseigenen Bordüngern).

In Tabelle 2 ist bereits gezeigt worden, dass die Sedimente des Jura Bor-reicher als die der Alpen sind. Tabelle 80 enthält detailliertere Angaben.

Tabelle 80

Borgehalte von Sedimenten nach A. Hasler (1942)

| Art des Gesteins und Herkunft | Gesamtbor mg/kg |
|---|---|
| Alpine Sedimente | |
| Quartenschiefer Keuper | 340 |
| Mergelkalk Bündnerschiefer | 240 |
| Mergeliger Tonschiefer Bündnerschiefer | 175 |
| Mergelkalk Bündnerschiefer | 79 |
| Mergelkalk Bündnerschiefer + Tonschiefer Keuper | 48 |
| Weitere Kalksteine, Schiefer und Sandsteine, 31 Werte | 5-48, Mittel 20 |
| Kalkstein, Seewerkalk 89, 6 % $CaCO_3$ | 7, 5 |
| Tonmergel Seewerkalk 30, 0 % $CaCO_3$ | 22 |
| Der Anteil wasserlösliches Bor ist oft sehr gering: 0, 2 %. | 2, 7 % Mittelw. |
| Jurassische Sedimente: Mittel aus allen 36 Werten | 42 |
| Tonige Mergel, 28 Werte | 11-85, Mittel 50 |
| Kalkstein, 8 Werte | 0, 75-1, 10 Mittel 0, 8 |
| Kalkmergel Keuper | 67 |
| Mergel Keuper | 79 |
| Der Anteil wasserlösliches Bor bewegt sich um 4 %. | |
| Mergel der marinen und unteren Süsswassermolasse 12 Werte | 8, 5-11 Mittel 9, 6 |

Nebst einigen Extremwerten von Bündner-Schiefern findet man in den jurassischen Sedimenten die höheren Borgehalte. Sehr geringe Gehalte weisen die Molassemergel auf. Auch der wasserlösliche Anteil ist bei jurassischen Sedimenten höher. Bei den beiden Seewerkalken nimmt der Borgehalt mit steigendem Tonanteil zu, das deckt sich mit der von Harder gefundenen Tatsache, dass das Bor an die tonige Fraktion gebunden ist.

In den nächsten Abschnitten werden die Borgehalte der untersuchten schweizerischen Mineralquellen zusammengestellt, und es wird versucht, ihre Borgehalte in geochemischer Hinsicht zu deuten.

b. Zusammenhänge zwischen Borgehalt und Herkunft des Wassers

Für die folgenden Betrachtungen werden die ausländischen Beispiele, ausser den unmittelbar benachbarten Orten Grenzach und Säckingen, nicht mehr berücksichtigt. Die untersuchten Wässer der Schweiz werden gemäss ihrer Herkunft oder Entstehungsweise in die in Tabelle 81 definierten Gruppen eingeteilt.

Einzelne Beispiele wie Peiden und Sulz, die infolge hoher Gehalte verschiedener Ionen nicht eindeutig nur einer Quellklasse zugeordnet werden können, werden in verschiedenen Gruppen abgehandelt. So wird Sulz einmal als NaCl-Wasser und einmal als Jura-Gipsquelle diskutiert; Peiden nehmen wir als Bündner Säuerling, obschon diese Quelle nach Ionen zu den Gipsquellen gehörte. Ebenso geschieht es mit einigen akratischen Quellen.

Tabelle 81

Gruppeneinteilung der Mineralwässer

| Gruppe | Umschreibung | Behandelt in |
|---|---|---|
| Trias-Salzhorizonte | Rohsolen, Mutterlauge und NaCl-Quellen + $Na_2SO_4$-Quellen | Abschnitt α Tab. 82 u. 83 |
| Flysch-Quellen | $NaHCO_3$-Quellen mit $H_2S$, aber ohne $CO_2$, im Gegensatz zu den Bündner Säuerlingen | Abschnitt β Tab. 84 |
| Bündner Säuerlinge | Na-reiche und Na-arme Quellen mit mehr als 125 ml gelöstem $CO_2$, nur im Kanton Graubünden vorkommend. | Abschnitt γ Tab. 85 u. 86 |
| Alpine Trias-Gipsquellen | $CaSO_4$-Quellen, kalt und warm | Abschnitt δ Tab. 87 |
| Jura-Gipsquellen | Ca-Quellen im Falten- und Tafeljura | Abschnitt ε Tab. 88 |
| Akratische Quellen | Quellen verschiedener Art, geringer Mineralisation, aus Mittelland und Alpen | Abschnitt ζ Tab. 90 |

α)Trias-Salzhorizonte

Um die ziemlich hohen Borgehalte der Natrium-Chlorid- und -Sulfat-Wässer, im Mittel 4, 5 und 10 mg $H_3BO_3$/lt zu verstehen, vergleichen wir zuerst einige Bestandteile sowie die Borgehalte von Meerwasser mit denjenigen einer Rohsole und der daraus gewonnenen Mutterlauge.

Die Rohsole entsteht beim Auslaugen der Salzlagerstätte. Die Mutterlauge ist ein technisches Produkt. Aus der Rohsole wird das Ca und Mg durch Ausfällung entfernt, das NaCl scheidet sich infolge seiner geringen Löslichkeit beim Eindampfen ab. Die Mutterlauge ist etwa 20 - 30mal konzentrierter als die Rohsole. Tabelle 82 enthält die Analysendaten einiger Bestandteile von Meerwasser, der Rohsole und der Mutterlauge von Bex als Beispiele.

Tabelle 82

Vergleich von Analysendaten von Meerwasser, Rohsole und Mutterlauge.
Alle Gehaltsangaben in mg/lt.

| 1 Gelöster Bestandteil | | 2 Meerwasser M K. Wedepohl (1967) | 3 Rohsole R Beispiel Bex | 4 R/M | 5 Mutterl. ML Beispiel Bex | 6 ML/R |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lithium | $Li^+$ | 0,2 | 11,6 | 58 | 283 | 24 |
| Natrium | $Na^+$ | 10'600 | 125'000 | 12 | 130'000 | 1 |
| Kalium | $K^+$ | 380 | 338 | 1 | 10'700 | 31 |
| Magnesium | $Mg^{2+}$ | 1270 | 180 | 0,1 | - | - |
| Molybdän | $Mo_{2+}$ | 0,013 | 0,026 | 2 | 0,630 | 24 |
| Calcium | $Ca^-$ | 400 | 1500 | 4 | - | - |
| Chlorid | $Cl^-$ | 19'800 | 198'000 | 10 | 183'000 | 1 |
| Bromid | $Br^-$ | 65 | 22 | 0,3 | 474 | 22 |
| Jodid | $J^-$ | 0,05 | 1,5 | 30 | 37 | 25 |
| Borsäure | $H_3BO_3$ | 26 | 30 | 1 | 910 | 30 |

Die Spalten 2, 3 und 4 der Tabelle 82 geben zuerst die Entstehung der Rohsole aus dem Meerwasser wieder. Dies ist ein geologischer Vorgang. Das Natriumchlorid trennte sich zusammen mit dem gesamten Lithium vom Meerwasser ab und bildete die Salzlagerstätte. Die andern Substanzen begleiteten teilweise das Natriumchlorid beim Ausfallen aus dem eindunstenden Meeresbecken. Damit erscheinen sie in der Salzlagerstätte und in der Rohsole immer noch in geringer Menge. Die Hauptanteile der vermehrt löslichen Substanzen wie Kalium, Magnesium, Molybdän, Bromid und eben die Borsäure kristallisieren erst nach dem Ausfallen des Kochsalzes. Sie erscheinen in der Natur in den darüberliegenden Schichten, den sog. Abraumsalzen. Die Trennung war nicht absolut, deshalb sind die erwähnten Bestandteile schon in der Rohsole zu finden, aber das Natriumchlorid ist an diesen Begleitern verarmt. (Die Rohsole von Schweizerhalle enthält 30 und diejenige von Rheinfelden 11 mg $H_3BO_3$/lt). (Molybdän-Werte von Bex: R. Wenger (1968).

Die Salzlagerstätten weisen Borgehalte in weiten Grenzen auf. H. Harder (1959) fand im Steinsalz 0 bis 60 µg B/g. Wenn 320 g Steinsalz im Liter Rohsole gelöst vorliegen, können hier 0 bis 110 mg $H_3BO_3$/lt vorkommen. Die für Rohsolen gefundenen Werte sind im unteren Teil des berechneten Intervalls.

Die Entstehung der Mutterlauge ist ein technischer Vorgang. Sie enthält etwa die gleiche NaCl-Konzentration, aber die leicht löslichen Bestandteile sind hier angereichert, wiederum diejenigen, die in der Natur als Abraumsalze zu finden sind. Die Anreicherungsfaktoren der leicht löslichen Substanzen beim Einkochen der Rohsole liegen durchschnittlich bei 20. Der Borgehalt des bei diesem Prozess gewonnenen Kochsalzes beträgt weniger als 4 mg $H_3BO_3$ pro kg.

Die Betrachtung der Bor-Chlor-Verhältnisse der NaCl-Lösungen, NaCl-Quellen und $Na_2SO_4$-Quellen kann die Zusammenhänge weiter veranschaulichen. In Tabelle 83 sind die Werte nach steigenden B/Cl-Quotienten angeordnet und nach Anion oder Konzentration sortiert.

Tabelle 83

B/Cl-Verhältnisse von NaCl-Lösungen, Natriumchloridquellen und Natriumsulfat-Quellen

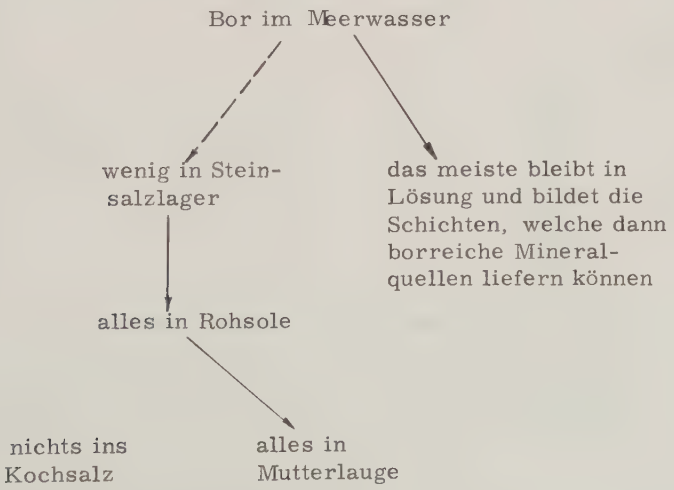
| Bezeichn. d. Wasserprobe | Borgehalt mg B/lt | Chlorgeh. mg B/lt | B/Cl | Temperatur |
|---|---|---|---|---|
| NaCl-Lösungen | | | | |
| Rohsole Rheinfelden | 2,0 | 204'000 | 0,00001 | |
| Rohsole Bex | 5,2 | 198'000 | 0,00003 | |
| Rohsole Schweizerhalle | 5,3 | 185'000 | 0,00003 | |
| Meerwasser | 4,6 | 20'400 | 0,00023 | |
| Mutterlauge Bex | 160 | 183'000 | 0,00087 | |
| NaCl-Quellen | | | | |
| Bex $H_2S$ | 1,1 | 1'560 | 0,00071 | 11° |
| Eglisau Mittelwerte | 1,2 | 1'380 | 0,00086 | 14° |
| Sulz (NaCl-haltige Gipsq.) | 0,23 | 260 | 0,00088 | kalt |
| Lostorf $H_2S$ | 2,1 | 1'500 | 0,0014 | 14,8° |
| Säckingen | 0,91 | 460 | 0,0020 | 29° |
| Baden (viel $CaSO_4$) | 3,7 | 1'080 | 0,0034 | 46° |
| $Na_2SO_4$-Quellen | | | | |
| Grenzach | 1,8 | 1'040 | 0,0017 | 12° |
| Zurzach | 0,5 | 136 | 0,0037 | 40° |
| Bovernier | 0,24 | 21 | 0,011 | 21° |
| Brigerbad | 0,93 | 85 | 0,011 | 42° |
| Lavey | 2,1 | 181 | 0,012 | 44° |
| Gletsch | 0,29 | 18 | 0,016 | 18° |

In Tabelle 83 fällt auf, dass der B/Cl-Wert der Mutterlauge höher als der der Rohsole ist. Die NaCl-Quellen weisen B/Cl-Werte gleicher Grössenordnung auf, sie nehmen dann mit steigender Temperatur zu. Die B/Cl-Quotienten der $Na_2SO_4$-Quellen sind ebenfalls hoch, eine Temperaturabhängigkeit kann nicht erkannt werden.

Das Bor im Meerwasser kann bei der Bildung einer Salzlagerstätte also zu einem geringen Teil mit dem NaCl gehen. Als Rohsole wird dieses "Steinsalz" wieder aufgelöst,und durch Ausfällen gewinnt man das Handelsprodukt Kochsalz. Das Bor reicherte sich in der technischen Mutterlauge an, deshalb fanden wir hier sehr hohe Borgehalte, so ist es auch mit andern leicht löslichen Substanzen.

Der grösste Teil des Meerwasserbors wird aber nicht mit dem Steinsalz kristallisieren, sondern vorerst in Lösung bleiben und beim weiteren Eindunsten andere Schichten bilden, die Abraumsalze. Auf Grund der hohen B/Cl-Werte in den untersuchten Natrium-Quellen gewinnt man den Eindruck, dass es sich um Bor handelt, das aus den Rückständen der einstigen "natürlichen Mutterlaugen" stammt. Diese "natürlichen" Mutterlaugen sind zum vornherein reicher an Bor als die "technische" Mutterlauge, sie haben ja den Trennungsprozess, - Bildung des Steinsalzlagers, - nicht mitgemacht.

Schematisch könnten die Wege des Bors folgendermassen dargestellt werden:



β) Flysch-Quellen

Die auf Seite 146 aufgeführten Natriumhydrogenkarbonatquellen lassen sich zwanglos in zwei Gruppen einteilen:

- alkalische Säuerlinge: 2 Passugg und 4 Scuol-Tarasp-Vulpera
- alkalische Schwefelwässer: Heustrich, Feutersoey im Kanton Bern
  Sörenberg, Flühli/Entlebuch, Kanton Luzern

Die alkalischen Säuerlinge werden im nächsten Abschnitt zusammen mit den Ca-reichen Bündner-Säuerlingen besprochen. Bei den alkalischen Schwefelquellen handelt es sich, wie aus der geologischen Karte zu entnehmen ist, wahrscheinlich bei allen um Wasser aus dem Flysch.

Das Natriumbikarbonat von Heustrich kommt nach J. Cadisch (in G. Nussberger (1937)) aus dem Niesenflysch. Flysch sind marine Sedimente, die während der alpinen Faltung zur Ablagerung gelangten und hauptsächlich Sandsteine sowie Tonschiefer umfassen. Man ist heute der Auffassung, dass Flysch-Sedimente hauptsächlich in Meerestiefen von mehr als 200 m abgelagert werden (M.A. Koenig 1967).

Tabelle 84 enthält diese 4 Flyschquellen, ihre Borsäure, den Natriumgehalt und die Gesamtmineralisation. 3 dieser Quellen sind sehr wenig mineralisiert, der Borgehalt wird deshalb noch auf eine einheitliche Mineralisation von 1000 mg/lt umgerechnet. Anordnung nach Borgehalt.

Tabelle 84

Flyschquellen

| Name | mg $H_3BO_3$ pro lt | mg Na pro lt | Gesamt-min. mg/lt | mg $H_3BO_3$ pro 1000mg | B/Cl |
|---|---|---|---|---|---|
| Heustrich | 5,4 | 270 | 1050 | 5,1 | 0,20 |
| Feutersoey | 4,1 | 165 | 660 | 6,2 | 0,14 |
| Sörenberg | 1,3 | 180 | 660 | 2,0 | 0,031 |
| Flühli | 0,80 | 50 | 320 | 2,5 | 0,047 |

Die Flyschquellen weisen, im Gegensatz zu den Gipsquellen, weit höhere Borgehalte auf. H. Harder fand für Tiefsee-Tone durchwegs die höheren Borgehalte, und damit dürfte sich die zitierte Annahme, dass die Flyschsedimente in grösseren Meerestiefen gebildet worden sind, auf Grund der Borgehalte der daraus entspringenden Mineralwässer bestätigen.

Die B/Cl-Quotienten sind durchwegs höher als diejenigen der NaCl- und $Na_2SO_4$-Wässer.

γ) Die Bündner Säuerlinge

Von den im Kanton Graubünden gelegenen in diese Arbeit miteinbezogenen Quellen gehören bis auf die Gipstherme von Vals alle zu den Säuerlingen, d.h. sie enthalten mehr als 125 ml gelöstes Kohlendioxid pro Liter (LMVO Art. 264, Buchstabe p.). Die Quelle von Peiden wäre auf Grund des gelösten Ca- und $SO_4$-Anteils zu den Gipsquellen zu zählen, sie enthält aber auch viel $NaHCO_3$ und erfüllt die Bedingung des Säuerlings, wenn sie auch nur 250 ml $CO_2$/lt aufweist. Die übrigen Beispiele enthalten $CO_2$ in Mengen von 600 bis 1000 ml/lt.

Tabelle 85 enthält die Bündner Säuerlinge, nach abnehmendem Borgehalt geordnet, nebst Natriumgehalt und Gesamtmineralisation.

Tabelle 85

Bündner Säuerlinge

| Name der Quelle | mg $H_3BO_3$ pro lt | mg Na pro lt | $H_3BO_3 \cdot 1000$ / Na | Gesamtminer. mg/lt |
|---|---|---|---|---|
| STV Luzius | 850 | 3870 | 220 | 13'540 |
| STV Emerita | 680 | 3400 | 200 | 10'400 |
| STV Sfondraz | 390 | 1375 | 284 | 6'050 |
| STV Lischana | 110 | 770 | 142 | 5'730 |
| Passugg Fortunatus | 38 | 2120 | 18 | 9'290 |
| Passugg Ulricus | 32 | 1790 | 18 | 8'110 |
| STV Bonifazius | 6,8 | 456 | 15 | 5'680 |
| Rhäzüns | 5,6 | 196 | 29 | 1'760 |
| Peiden | 4,6 | 102 | 45 | 2'100 |
| STV Carola | 3,9 | 14 | 278 | 610 |
| Passugg Belvedra | 0,86 | 99 | 9 | 1'920 |
| Passugg Theophil | 0,36 | 36 | 10 | 1'530 |
| STV Clozza | 0,21 | 3 | 70 | 1'560 |
| STV Vih | 0,15 | 9,9 | 15 | 1'600 |
| STV Sotsass | 0,11 | 5,4 | 2 | 2'260 |

In Tabelle 85 stehen die alkalischen Säuerlinge, welche zu den Natriumhydrogenkarbonatwässern gehören, mit Abstand an der Spitze. Die Natriumgehalte gehen mit den Borsäuregehalten ziemlich parallel, die Gesamtmineralisation jedoch nicht. Rechnet man das Verhältnis Borsäure zu Natrium (Spalte $H_3BO_3/Na \cdot 1000$), so sieht man, dass der Borsäuregehalt der Tarasper-Säuerlinge Luzius, Emerita, Sfondraz, Lischana und offenbar Carola stark überhöht ist. Passugg Fortunatus, Passugg Ulricus, STV Bonifazius, Rhäzüns und Peiden weisen merkliche Borgehalte auf, dagegen enthalten die übrigen Quellen nur geringe Mengen.

Die Borsäure der Quellen mit 0,11 bis 6,8 mg/lt kann aus den salzhaltigen Gesteinen kommen, wie auch bei vielen andern Natrium- und Calciumquellen der Schweiz. $CO_2$-reiche und Natrium-arme Quellen enthalten nur sehr wenig Borsäure: 0,2 bis 1 mg/lt.

Solche Werte werden auch in Kalkquellen ohne gelöstes $CO_2$ (Vals und viele andere Alpine Gipsquellen, s. Seite 165) gefunden, und es ist anzunehmen, dass die geringen Borgehalte aus den durchlaufenen Sedimenten selbst stammen. Nach den Werten von A. Hasler (1942) kann der Borgehalt der Bündner Schiefer nur wenig Borsäure an die Mineralwässer liefern: der höchste Borgehalt eines Mergelkalkes aus der Via Mala mit 240 µg B/kg würde selbst, wenn 5 g davon in Lösung gingen, nur ein Wasser mit 7 mg $H_3BO_3$/lt ergeben. Der von A. Hasler angegebene Mittelwert von 79 µg B/g für Bündner Schiefer wird ein Wasser von 0,90 mg $H_3BO_3$/lt ausmachen, wenn 2 g davon in Lösung gehen. Solche Borwerte kommen vor: Passugg Belvedra: 0,89 mg $H_3BO_3$/lt, Gesamtmineralisation 1,9 g/lt.

Die Herkunft der hohen Borgehalte ab 32 mg $H_3BO_3$/lt muss mit einer der folgenden Hypothesen erklärt werden:

- Das Bor ist, wie das $CO_2$, vulkanischen Ursprunges.
- Das Bor ist sedimentären Ursprunges.
- Das Bor kommt aus metamorphen Entgasungsvorgängen.

Verschiedene Autoren nehmen übereinstimmend an, dass das Kohlendioxid vulkanischen Ursprungs sei. Th. v. Fellenberg (1928) fand in den dortigen Kohlendioxid-Austritten (Mofetten) 0,9 mg $H_3BO_3/m^3$. Bei den 5 Quellen STV Luzius, Emerita, Sfondraz, Lischana und eventuell Carola könnte die Borsäure durchaus vulkanischen Ursprungs sein, wie das schon A. Hartmann (1927) angenommen hat.

Gegen die Annahme des vulkanischen Ursprungs spricht die Tatsache, dass keine Natrium-arme Quelle mit einer Borsäurekonzentration von einigen 100 mg/lt angetroffen worden ist. (Auch nicht in der Gruppe von Val Sinestra, gemäss den Resultaten von O. Gübeli 1950).

Aehnliche Ueberlegungen machte J. Cadisch (1930) in seiner ablehnenden Stellungnahme zu den Hartmannschen Thesen in seiner Publikation auf Seite 164: "Es wäre zu untersuchen, ob der Borgehalt der Tarasper Quellen nicht durch Auslaugung borhaltiger Gipsmassen (Boracitgehalt von Gips ist z.B. in Lüneburg festgestellt worden) zustande kommt. Der an der Basis des Tasnagranites auftretende Gipshorizont muss in Nähe der Mineralquellen durchziehen, so dass ein Bezug aus demselben gegeben erschiene. Damit in Uebereinstimmung stünde die Tatsache, dass der Borgehalt der Tarasperquellen sich auf die an Ca, $SO_4$, Na und Cl reichen Wässer beschränkt und dass die in der Nachbarschaft austretenden Säuerlinge zum Teil borsäurefrei sind."

Tabelle 86

Bor/Chlor-Verhältnis

| Name der Quelle | mg B/l | mg Cl/l | B/Cl |
|---|---|---|---|
| $NaHCO_3$-Quellen | | | |
| Passugg Fortunatus | 6,7 | 552 | 0,012 |
| Passugg Ulricus | 5,6 | 480 | 0,012 |
| STV Emerita | 120 | 2140 | 0,056 |
| STV Luzius | 150 | 2410 | 0,062 |
| STV Stondraz | 69 | 920 | 0,075 |
| STV Lischana | 20 | 99 | 0,20 |
| $Ca(HCO_3)_2$-Quellen | | | |
| STV Bonifazius | 1,2 | 21 | 0,057 |
| STV Carola | 0,68 | 14 | 0,049 |
| STV Clozza | 0,038 | 3,5 | 0,011 |
| STV Sorsass | 0,020 | 0,7 | 0,029 |
| STV Vih | 0,025 | 1,4 | 0,018 |
| Passugg Belvedra | 0,15 | 21 | 0,0071 |
| Passugg Theophil | 0,064 | 10,6 | 0,0060 |
| Rhäzüns | 0,48 | 28 | 0,035 |
| Zum Vergleich wiederholt: | | | |
| NaCl-Quellen | | | 0,0007 - 0,0034 |
| Mutterlauge | | | 0,00087 |

Die B/Cl-Verhältnisse liegen bei allen Luvergangener Säuerlingen (STV) in der gleichen Grössenordnung, ebenso bei Rhäzüns. Tiefer ist der Quotient dagegen bei den Passugger-Quellen, aber alle Werte sind höher als die der NaCl-Lösungen.

Für die Anreicherung der hohen Borgehalte von 32 bis 250 mg $H_3BO_3$/l kommen drei Ursachen, allerdings noch weiter gegangener Anreicherungsmechanismen in Frage kommen, wie er bei der Eindampfung der Mutterlauge vorliegt.

Denkbar wäre an die Herkunft des Bors aus Gesteinsmetamorphosen gedacht werden. Durch Absinken von Sedimenten in grössere Tiefen kann durch Druck- und Temperaturerhöhung eine Freisetzung von Borverbindungen erfolgen.

Wir fragten uns, ob man die Herkunft des Bors in den Engadiner-Säuerlingen und auch in andern Quellen durch Messung der Isotopenverteilung des Bors abklären könnte. Bor ist ein Mischelement aus 11B und 10B im Verhältnis von etwa 4,13 : 1. Wenn je nach Herkunft der Borprobe Unterschiede in der Isotopenverteilung messbar sind, namentlich zwischen Borproben eindeutig sedimentärer und vulkanischer Herkunft (eine Probe aus einer Boratlagerstätte und eine aus einer Fumarole in Italien), könnte durch Messung einer Borprobe, die aus einem Bor-reichen Bündner Säuerling isoliert worden ist, die Herkunft des Bors festgelegt werden.

Aeltere Forscher fanden weitgehend einheitliche Isotopenverhältnisse oder führten die gefundenen Ergebnisse auf Anreicherungseffekte bei der Probenaufbereitung zurück. Die Nuclear Science Abstracts zitieren als neueste Arbeit eine Publikation in Polnisch aus dem Jahre 1965 von J.T. Riedel, welcher Autor zahlreiche Angaben von Bor-Isotopenverhältnissen macht.

Riedel fand beim Bor aus Boratlagerstätten 11B/10B-Verhältnisse von 4,270 bis 4,370, im Stasfurtit 4,422 und in zwei Borsäureproben aus einer Fumarole der Toskana 4,416 und 4,411. Die Isotopenverhältnisse des Stasfurtitbors und des Fumarolenbors unterscheiden sich also nicht sehr wesentlich, und damit scheinen die Möglichkeiten der Entscheidung der Herkunft des Bors in Engadiner Quellen nur gering zu sein.

δ)Alpine Trias-Gipsquellen

Unter den Begriff Alpine Trias-Quellen nehmen wir alle Quellen aus dem südlicheren und östlicheren Teil der Schweiz, welche vorwiegend $CaSO_4$ enthalten. Peiden sollte eigentlich auch dazu gerechnet werden, aber diese Quelle enthält genügend freies Kohlendioxid, um als Bündner Säuerling zu gelten, ausserdem ist ihr Natriumhydrogenkarbonat-Gehalt ziemlich hoch. Peiden haben wir bei den Bündner Säuerlingen bereits diskutiert.

Tabelle 87 enthält diese alpinen Gipsquellen, geordnet nach abnehmendem Borgehalt. Ebenso ist die jeweilige Quelltemperatur sowie der Natriumgehalt vermerkt. Die Gesamtmineralisationen betragen 1,5 bis 2,0 g/lt; eine Ausnahme macht die Akratotherme Saxon mit 0,7 g/lt.

Tabelle 87

Borgehalte, Natriumgehalte. Temperatur der Alpinen Gipsquellen

| Name und nähere Bezeichnung der Quelle | mg $H_3BO_3$/lt | mg Na/lt | Temp. |
|---|---|---|---|
| Gurnigel | 0, 93 | 23 | 5° |
| Leuk | 0, 86 | 17 | 51° |
| Saxon | 0, 80 | 23 | 24° |
| Weissenburg | 0, 68 | 17 | 25° |
| Vals | 0, 50 | 9 | 25° |
| Lenk $H_2S$ | 0, 47 | 17 | 8° |
| Morgins | 0, 26 | 5 | 8° |
| Grimmialp | 0, 23 | 9 | 4° |
| Adelboden | 0, 15 | 6 | 8° |
| Lenk Fe | 0, 10 | 8 | 8° |
| Salins | 0, 063 | 13 | kalt |
| Aproz | 0, 052 | 7 | 9° |
| Durchschnitt: | 0, 42 | | |

Der Borsäuregehalt dieser Gipsquellen ist durchwegs sehr gering. Der Durchschnitt liegt bei 0, 42 mg/lt, damit unter dem Mittelwert von 1, 0 mg für Gipsquellen allgemein. In Tabelle 87 fällt auf, dass am Anfang der Reihe, nach Gurnigel, nur Thermen stehen. Der Effekt der Thermalität ist jedoch nicht bedeutend. Die Natriumgehalte sind überall sehr niedrig.

Gurnigel weist von diesen Quellen den höchsten Borgehalt auf, ist aber kalt. Das dürfte mit der Lage in der Préalpes-externes-Zone, welche vom Gurnigel-Flysch überlagert wird, zusammenhängen (Dieses Wasser wurde wegen des abnormen Borgehaltes zweimal erhoben, Tabelle 48, Seite 77).

Der geringe Borgehalt der Gipsquellen ist in Anbetracht der Ergebnisse der Borbestimmungen von Harder (Tabelle 79) für Sulfate nicht überraschend. Harder konnte in Sulfaten kein Bor nachweisen. Ein etwas anderer Aspekt ergibt sich aus den Untersuchungen von M. Frei (1969). Dieser Autor verfolgte die alpidischen Metamorphosen der tonig-mergeligen Anteile der Keuper-Formation und erkannte, dass hierbei ein gewisses Turmalin-Wachstum stattgefunden hatte. Damit ist das Bor in eine schwerer lösliche Form gebracht worden. Das ist im Einklang mit den Ergebnissen von A. Hasler (1942), der in den Jura-Sedimenten durchwegs den höheren wasserlöslichen Boranteil gefunden hat als in den Alpinen (Tabelle 80).

Die B/Cl-Quotienten der Gipsquellen liegen wie die $Na_2SO_4$-Quellen um 0,01. Der Aussagewert dieser Zahlen dürfte bei den ebenfalls tiefen Chlorgehalten der Gipswässer nur gering sein.

ε) Die Jura-Gipsquellen

Unter den Begriff Jura-Gipsquellen werden hier alle Mineralwässer der Nordschweiz, in denen Calcium- und Sulfat-Ionen vorwiegen, zusammengenommen. Es sind Quellen aus dem Falten- und Tafel-Jura; sie stammen aus dem Keuper und aus dem Muschelkalk, wobei beide Schichten, die mariner Herkunft sind, Quellen mit hohen und niedrigen Borwerten liefern. Ein Zusammenhang war für uns nicht ersichtlich. Ausser bei Schinznach-Bad(30°) handelt es sich bei allen Beispielen um kalte Quellen. Mit Ausnahme von Schinznach-Bad und Sulz enthalten alle nur wenig Natrium.

Tabelle 88 enthält die Jura-Gipsquellen, geordnet nach abnehmendem Borgehalt.

Tabelle 88

Jura-Gipsquellen. Borsäuregehalt, Gesamtmineralisation, Verhältnis Borsäure zu Gesamtmineralisation

| Name des Quellortes u. Name der Quelle | mg $H_3BO_3$ pro lt | Gesamtmin. mg/lt | mg Na pro lt | 1000 · $\frac{H_3BO_3}{Ges.Min.}$ |
|---|---|---|---|---|
| Schinznach-Bad | 3,2 | 2200 | 289 | 1,4 |
| Wintersingen | 2,8 | 2450 | 8,6 | 1,1 |
| Sissach | 2,6 | 2550 | 10,4 | 1,0 |
| Rheinfelden Magden | 2,4 | 2700 | 14 | 0,89 |
| Staffelegg | 2,2 | 2650 | 6,7 | 0,83 |
| Meltingen | 1,5 | 2550 | 5 | 0,59 |
| Sulz | 1,3 | 1330 | 200 | 0,96 |
| Eptingen | 1,2 | 1470 | 5,2 | 0,82 |
| Olsberg | 0,83 | 2400 | 7,9 | 0,35 |
| Schinznach-Dorf | 0,68 | 2490 | 6,3 | 0,27 |
| Gansingen | 0,40 | 1000 | 4 | 0,40 |
| Lostorf | 0,40 | 1260 | 11,8 | 0,32 |
| Rheinfelden Kapuziner | 0,38 | 800 | 30 | 0,48 |
| Kaisten, F-Quelle | 0,24 | 1000 | 2,7 | 0,24 |
| Ramsach | 0,22 | 1310 | 2,8 | 0,17 |
| Kaisten, Gipsquelle | 0,21 | 1100 | 2,4 | 0,19 |
| Yverdon Prairie | 0,13 | 1260 | 15 | 0,10 |
| Yverdon Bel Air | 0,057 | 1300 | 15 | 0,04 |
| Durchschnitt | 1,2 | | | |

Bei den Jura-Gipsquellen steht Schinznach-Bad am Anfang. Einerseits infolge des hohen NaCl-Gehaltes, andererseits infolge der Thermalität. Ein Zusammenhang zwischen Borgehalt und Gesamtmineralisation kann nicht erkannt werden, ebenso wenig zwischen der regionalen Lage der Quelle und ihrer Bor-Konzentration. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die beiden Beispiele aus dem Waadtländer-Jura (Yverdon) am Schlusse der Liste stehen.

Der durchschnittliche Borgehalt dieser Jura-Gipsquellen liegt bei 1, 2 mg/lt, also etwas über dem Mittel von 0, 63 für natriumarme Gipsquellen. Die Gesamtmineralisationen liegen in der gleichen Grössenordnung wie die alpinen Gipsquellen. Die Jura-Quellen weisen also nicht etwa nur wegen erhöhter Wasserhärte mehr Borsäure auf. Die Angaben von A. Hasler (1942) (Tabelle 80), wonach tonige Sedimente im Jura mehr Bor enthalten, werden durch diese Resultate bestätigt.

Berechnung der Borsäure von Mineralwasser aus dem Borgehalt der Gesteine

Wir entnahmen den Publikationen von Harder und Hasler für verschiedene Gesteinsarten die Gehalte an Gesamtbor. Wenn ein oder zwei Gramm eines Gesteins verwittern und in 1 Liter Wasser gelöst vorliegen, ist auch das gesamte, und nicht nur das wasserlösliche, Bor im Wasser als $H_3BO_3$ gelöst vorhanden. Aus einigen Angaben kann die in Lösung gehende Bormenge berechnet und Resultaten von Borsäurebestimmungen in Wässern gegenübergestellt werden (Tabelle 89).

Tabelle 89

Gegenüberstellung von Borgehalten in Gesteinen und Wässern

| Gesteine (Autor) | Gesamtbor µg/g | Angen. Gesamtmin. des Wassers g/lt | In Lösung mitgegangenes Bor als mg $H_3BO_3$ | Wasserproben: Gruppen od. Beispiele | mg $H_3BO_3$ pro lt gefunden |
|---|---|---|---|---|---|
| Marine Tone (Ha.) | 60-300 | 2 | 0, 7-3, 4 | Jura-Gips-Quellen | 0, 057 - 3, 2 |
| Gips u. Anhydrit (Ha.) | 8-300 | 2 | 0, 09-3, 4 | | |
| Sedimente a. Jura (H.) | 10- 85 | 2 | 0, 1-1 | | |
| Mittelwerte | 127 | 2 | 1, 4 | | 1, 2 |

Konkrete Gegenüberstellungen

| Gesteine (Autor) | Gesamtbor µg/g | Bestimmte Gesamtmin. des Wassers g/lt | In Lösung mitgegangenes Bor als mg $H_3BO_3$ | Wasserproben: Gruppen od. Beispiele | mg $H_3BO_3$ pro lt gefunden |
|---|---|---|---|---|---|
| Kalkmergel Keuper Gansingen (H.) | 67, 5 | 1 | 0, 38 | Gansingen | 0, 40 |
| Opalinuston Dogger, Schinznach (H.) | 38 | 2, 5 | 0, 54 | Schinznach-Dorf | 0, 68 |

Ha. = H. Harder (1959), H. = A. Hasler (1942).

Die Angaben von Harder können uns die Borgehalte der Jura-Gipsquellen recht gut erklären, während die Zahlen von Hasler nur tiefe Borwerte liefern. Tabelle 88 zeigt den Bereich der Jura-Gipsquellen: 0, 057 bis 3, 2 mg $H_3BO_3$/lt, dabei handelt es sich um Quellen mit 1 bis 2, 7 g Gesamtmineralisation.

Da nur vereinzelte Borbestimmungen von Gesteinen mit genauer Ortsangabe vorliegen, kann nur bei Gansingen und Schinznach eine Bor-Bilanz gemacht werden. Bei diesen Mineralwässern handelt es sich um Gipswässer, deren Gesamtmineralisation bestimmt worden ist. Die daraus berechneten Borwerte stimmen mit den gefundenen in der Grössenordnung überein.

Die B/Cl-Quotienten liegen in der Grössenordnung der Alpinen Gipsquellen, vereinzelte Werte sind höher. Auch bei den Jura-Gipsquellen sind die Chloridgehalte, wie die Natriumgehalte, sehr tief (7 bis 16 mg $Cl^-$/lt), sodass eine B/Cl-Diskussion wenig sinnvoll erscheint.

Die von H. Harder (1959 und 1961) diskutierte Chemosorption von Bor an sedimentierende Tone hat sich offenbar bei der Bildung der nordschweizerischen Triasformationen in bedeutendem Ausmasse abgespielt. Dieses adsorbierte Bor hat im Jura-Gebiet keine löslichkeitsvermindernde Metamorphose durchgemacht, wie dies bei alpinen Sedimenten der Fall gewesen ist (M. Frey 1969).

### ζ) Die akratischen Quellen

Unter dem Begriff akratische Quellen fassen wir alle Quellen zusammen, deren Gesamtmineralisation unter 1 g/lt liegt. Einige davon erfüllen die Bedingungen, um als Mineralwasser nach LMVO zu gelten, sei es durch Temperatur oder Schwefelwasserstoffgehalt oder Eisengehalt. Bei andern handelt es sich um anerkannte Akratopegen: diese Quellen sind $Ca(HCO_3)_2$-Wässer, d.h. $Ca^{2+}$ und $HCO_3^-$ - Ionen herrschen vor, wie das bei den Trinkwässern der Fall ist. Diese Ca-Quellen finden wir vor allem im schweizerischen Mittelland, im sog. Molassetrog, dem Sammelbecken der Abtragungsmaterialien von Jura und Alpen.

Tabelle 90 enthält diese akratischen Mineralquellen nach Haupt-Ionen oder Temperatur geordnet, zusammen mit den akratischen Beispielen der andern Gruppen.

Tabelle 90

Akratische Quellen

| Name der Quelle | mg $H_3BO_3$/lt | Gesamt-min. mg/lt | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| $Ca(HCO_3)_2$-Quellen, kalt. Mittelland-Molasse | | | |
| Schlegwegbad | 0,36 | 350 | eisenhaltig |
| Blumenstein | 0,32 | 760 | eisenhaltig |
| Gontenbad | 0,13 | 520 | eisenhaltig |
| Schwarzenburg | 0,068 | 260 | |
| Knutwil | 0,063 | 510 | eisenhaltig |
| Henniez | 0,063 | 400 | |
| Elm | 0,063 | 540 | |
| Längeneybad | 0,053 | 360 | eisenhaltig |
| Rütihubelbad | 0,040 | 530 | |
| Moosbad | 0,034 | 450 | eisenhaltig |
| Mittelwert | 0,12 | | |
| Akratothermen | | | |
| Ragaz | 2,3 | 400 | $37^o$ $Ca(HCO_3)_2$ |
| Saxon | 0,80 | 780 | $24^o$ $CaSO_4$ |
| Yverdon | 0,48 | 330 | $24^o$ $Ca(HCO_3)_2+H_2S$ |
| Mittelwert | 1,2 | | |

| Name der Quelle | mg $H_3BO_3$/lt | Gesamt-min. mg/lt | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| Aus $NaHCO_3$-Klasse | | | |
| Feutersoey | 4,1 | 660 | $H_2S$-haltig |
| Sörenberg | 1,3 | 660 | " |
| Flühli | 0,80 | 320 | " |
| Mittelwert | 2,1 | | |
| Aus $Na_2SO_4$-Klasse | | | |
| Brigerbad | 5,3 | 810 | 42° |
| Gletsch | 1,7 | 190 | 18° Subtherme |
| Bovernier | 1,4 | 310 | 21° |
| Mittelwert | 2,7 | | |

Die kalten $Ca(HCO_3)_2$-Quellen weisen zum Teil Eisengehalte von über 5 mg Fe/lt auf, sie würden deshalb zu den Mineralwässern gehören. Wir haben auf eine weitergehende Differenzierung verzichtet, wenn auch bei einigen Eisenquellen etwas höhere Borsäurewerte vorkommen.

Die Borsäuregehalte der meisten Akratopegen sind in der Grössenordnung von Trinkwässern, und zwar von Quellwässern. Diese Parallelität lässt den Schluss zu, dass

ein Borsäuregehalt unter 0,08 mg $H_3BO_3$/lt ein Merkmal für ein reines unbeeinflusstes Quellwasser darstellt.

(Vorbehalten bleiben die Trinkwässer aus dem Jura, s. Seite 123)

Während die alpinen Gipsquellen Gesamtmineralisationen von etwa 2000 mg/lt aufweisen, kommen die Molassequellen nur auf 1/5 oder 1/4 davon; die Borgehalte bewegen sich aber in den gleichen Grössenordnungen. Auch die B/Cl-Quotienten liegen alle um 0,002, wie bei den Trinkwässern.

A. Hasler (1942) bestimmte in einer Mittelland-Molasse-Probe einen Borgehalt von 10 µg B/g. Wenn wir annehmen, dass von diesem Gestein 0,5 g in einem Liter Wasser gelöst vorliegen, würde ein Wasser von 0,028 mg $H_3BO_3$/lt entstehen. Dieser Wert wird von Moosbad mit 0,034 nur knapp überschritten.

Die hohen Borgehalte der Akratothermen Ragaz, Saxon und Yverdon, welche 3 Beispiele nicht mehr zu den Mittelland-Molasse-Quellen gezählt werden können, wurden schon auf Seite 148erwähnt. Diese Quellen unterscheiden sich einerseits in der Temperatur vom gewöhnlichen Trinkwasser, andererseits sehr wesentlich in chemischer Hinsicht, wovon die Borsäure bei der gut untersuchten Ragazer-Therme nur ein Aspekt ist. Ragaz

weist bei zahlreichen Spurenelementen, wie Vanadium, Molybdän, Fluor, Arsen, höhere Konzentrationen als das Trinkwasser der Schweiz auf. Die Schwefeltherme von Yverdon und die Gipstherme von Saxon sind weniger analysiert worden, wir wissen nur, dass sie mehr Fluorid als ein durchschnittliches Trinkwasser enthalten:

Saxon 1,3, Yverdon 0,78 mg, gegenüber 0,06 mg $F^-$/lt bei Trinkwasser.

Die in den andern Quellgruppen angetroffenen Wässer mit Natrium als Hauptkation sind in Tabelle 90 wiederholt worden. Thermalität oder Schwefelwasserstoff ordnen diese Beispiele den Mineralwässern zu, deshalb zogen wir es vor, sie bei den Natriumhydrogenkarbonat- oder den Natriumsulfatquellen einzuordnen. Diese 6 Natriumquellen zeigen wiederum höhere Borgehalte als die entsprechenden Calciumwässer.

## VI. DISKUSSION

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit geben zu folgenden Feststellungen und Betrachtungen Anlass:

1. Das Element Bor nimmt in Form von Borsäure und Boraten an einem weltweiten Kreislauf teil. Als vulkanisches Entgasungs- und Verwitterungsprodukt der an sich gering borhaltigen Gesteine gelangt es durch die Wasserläufe in das Meerwasser. Zusammen mit Sedimenten und als Evaporate wird es aus dem Meer entfernt, wobei die Sedimente zum Teil zu metamorphen Gesteinen umgewandelt werden können. Aus allen Stufen des Borkreislaufes geht es als Verwitterungsprodukt wieder in das Meerwasser zurück. Die Quellwässer und die Flüsse im Oberlauf enthalten damit schon geringe Bormengen von 0, 03 bis 0, 08 mg $H_3BO_3$/lt.

Die Borgehalte der Flüsse erfahren nun durch zivilisatorische Einflüsse eine bedeutende Zunahme, die offenbar auf die Perborat-haltigen Wäschebleichmittel zurückgeht. Während die Rhone von 0, 03 auf ca. 0, 1 mg $H_3BO_3$/lt ansteigt, findet man in der nördlichen Schweiz wesentlich höhere Werte wie 0, 3 im Rhein bei Basel und 2, 5 mg $H_3BO_3$/lt in der Glatt unterhalb Zürich.

Inwieweit der Borgehalt als Gewässerverunreinigung zu beurteilen ist, muss den Abwasserfachleuten überlassen werden. Insbesondere sollte man prüfen, ob auch die Borsäure allenfalls die Rolle eines Minimum-Elementes spielen könnte, wie das beim Phosphat der Fall ist. Bor ist jedenfalls ein für Pflanzen lebenswichtiges Element. Erst dann kann entschieden werden, ob die Reduktion der Borate einen wesentlichen Beitrag zur Gesundung der Gewässer bedeuten würde. Die aus der Untersuchung der Trinkwässer und benachbarten Flusswässer erläuterten Zusammenhänge zwischen Ursprung und Borgehalt der Wasserproben lassen erkennen, dass die Bestimmung der Borsäure dem Geologen und Hydrologen bei ihrer Arbeit wertvolle Hinweise liefern kann. Wahrscheinliche Zusammenhänge benachbarter Wasservorkommen können sichtbar gemacht werden.

Ein geringer Borwert kann ferner ein Qualitätsmerkmal für ein gutes unbeeinflusstes Trinkwasser darstellen. Diesen Eindruck erhält man von den niedrigen Borgehalten der akratischen Mineralwässer und der Flüsse im Oberlauf.

2. Das Bor in den Mineralwässern stammt vermutlich ursprünglich aus dem Meerwasser, vulkanische Exhalationen dürften nur lokal und der Anteil der Turmalinverwitterung nur gering sein.

Während die Trinkwässer im Bereich von 0, 04 bis 0, 27 mg $H_3BO_3$/1t liegen (Mittel 0, 11), ist der Fächer des Borgehaltes der Mineralwässer in der Schweiz wesentlich breiter: 0, 03 bis 850 mg $H_3BO_3$/1t. Die Berechnung eines durchschnittlichen Borgehaltes liefert bei Berücksichtigung aller Werte eine Zahl von 29 mg/1t. Diese wird durch 5 über 100 liegende Werte verursacht. Lässt man diese Extreme von Scuol-Tarasp und Bad Hall beiseite, erhält man immerhin einen Durchschnitt von 2, 8 mg $H_3BO_3$/1t (0, 034 - 38).

Je nach vorwiegendem Kation teilten wir die Mineralwässer in Calcium- und Natriumquellen ein. Die Natriumquellen liegen dann fast alle über dem oben erwähnten Durchschnitt und die Calciumquellen darunter. Die Einteilung für die Betrachtung des Chemismus der Mineralquellen erfolgte in dieser Arbeit streng nach dem überwiegenden Kation und nach dem überwiegenden Anion in 6 Klassen, nur die $Ca(HCO_3)_2$-Quellen wurden nach ihrer Gesamtmineralisation noch in akratische Quellen und eigentliche Mineralquellen aufgeteilt, wobei es sich bei diesen letzteren zugleich meist um Säuerlinge handelt. Auch bei dieser Klassierung zeigen sich bei den Ca-reichen Quellen die tiefen und bei den Na-reichen die hohen Borgehalte. Die 12 mituntersuchten Mineralwässer aus dem Auslande, (die oft nur zur Ueberprüfung der auf der Etikette vermerkten Borwerte erworben worden sind) fügen sich zwanglos in dieses Bild ein.

Die Thermalität scheint, mit einigen Ausnahmen, nur von geringer Bedeutung zu sein.

Die wasserliefernden Schichten dieser beiden Quellsorten (Ca- und Na-Quellen) haben eine grundsätzlich verschiedene Entstehungsgeschichte durchgemacht. Das im Meerwasser enthaltene Bor (4, 6 mg B/1t) sollte entsprechend der dauernden Zufuhr durch die Flüsse im Laufe der Erdgeschichte ständig ansteigen. Entsprechend würde die Erdkruste daran verarmen. Dieser Zufuhr im Meer steht der Entzug gegenüber, der durch Chemosorption an ausfallenden Glimmer-haltigen Tonen (Illiten) bedingt ist. (H. Harder 1959 und 1961). In dieser Weise nehmen gewisse marine Sedimente Bor bis zu 200 mg/kg auf.

Bei der Bildung von Kalk- und Gipshorizonten erfolgt in erster Linie ein Trennungsprozess. Ausfallende $CaSO_4$- und $CaCO_3$-Teilchen sondern sich vom Bor ab, diese Trennung konnte beim $CaCO_3$ sogar experimentell nachgewiesen werden. Offenbar wurden mit den Calciumsalzen auch wechselnde Mengen Ton abgelagert, denn die Calciumquellen sind nicht borfrei, sie enthalten zwar im Mittel nur 0, 63 mg (0, 03 - 2, 8) $H_3BO_3$/1t, gegenüber 10 (0, 8 - 38) mg $H_3BO_3$/1t bei den Natriumquellen.

Auffällig ist der deutlich höhere Gehalt verschiedener Jura-Gipsquellen: im Mittel 1, 2 mg $H_3BO_3$/lt gegenüber 0, 42 mg bei alpinen Gipsquellen. Gemäss den Arbeiten von A. Hasler bestehen die Jura-Sedimente zu beträchtlichen Anteilen aus tonigen Substanzen, welche leicht lösliches Bor aufweisen. Bor-reich sind auch Schichten in marinen Evaporaten, d.h. Rückständen der Eindampfung von Meerwasser in teilweise abgetrennten Buchten. Da in diesem Falle stets auch Natrium zugegen ist, kann die Beziehung Bor - Natrium (s. Seite 173) eine Deutung finden: Quellen, in denen das Natriumion unter den Kationen dominiert, sind in der Regel auch reicher an Bor. Schliesslich kann eine starke Anreicherung der geochemisch beweglichen Borverbindungen auch bei Metamorphose der Gesteine bei Absinken derselben in grössere Tiefen unter Druck und Erwärmung erfolgen. Solche Entgasungsvorgänge könnten vielleicht die hohen Gehalte der Mineralquellen im Unterengadin erklären.

3. Für die Pflanze wird die Lebensnotwendigkeit des Bors als bewiesen erachtet. Gemäss der Auskunft einer Düngerfabrik brauchten in der Schweiz nur Intensivkulturen, wie Raps, Zuckerrüben u.ä. eine Bordüngung, der jährliche Bordüngerverbrauch von 70 t (als B) kann gegenüber dem an Bleichmitteln (1300 t) als gering veranschlagt werden. Die Bornachlieferung aus dem Boden scheint also genügend zu sein.

Für Mensch und Tier ist das Bor bis jetzt nur von einzelnen Autoren als essentiell betrachtet worden, über seine allfällige Funktion bestehen nur einige Vermutungen. Ein Borbedarf wäre vermutlich weit unter der täglichen Zufuhr von 4 mg B aus der festen Nahrung. Der Anteil aus dem Trinkwasser beträgt nur 1 Prozent der Gesamtmenge und ist damit ohne Bedeutung. Auf Grund des heutigen Wissens ist beim Menschen nicht mit einer Bor-Mangel-Situation zu rechnen, entweder ist das Bor gar nicht notwendig, oder der Bedarf ist bei weitem gedeckt. Bei Jod und Fluor liegen die Verhältnisse anders. Das Bor hat als akutes toxisches Agens erst in Dosen von 15 bis 20 g $H_3BO_3$ Bedeutung, fraglicher ist seine Rolle als chronisches Gift. Die Autoren M.S. Meier (1971) und C. Job (1971) haben gezeigt, dass der Borspiegel nach Einnahme von einigen 100 ml borhaltigem Mineralwasser pro Tag, die etwa 60 mg Bor enthalten und von aequivalenten Borlösungen nur auf 3 mg B/lt ansteigt und dass eine vermehrte renale Bor-Ausscheidung einsetzt, so dass keine kumulativen Effekte eintreten. Die heutige Gesetzgebung bezeichnet ein Wasser als borhaltiges Mineralwasser, wenn es pro Liter 4, 0 mg Metaborsäure $HBO_2$ oder 5, 6 mg $H_3BO_3$ aufweist. Angesichts der aus zahlreichen Mineralwässern und Trinkwässern erhaltenen Werte scheint uns eine Herabsetzung dieses Grenzwertes auf 1, 0 mg $H_3BO_3$/lt angezeigt. Flusswässer blieben auch bei höheren Borgehalten ausgeschlossen, da Art. 263 LMVO ein Mineralwasser als "ein natürliches Wasser eines bestimmten Ursprunges" definiert. Die Unterscheidung der Mineral- und Trinkwässer auf Grund der gefundenen Borwerte ist

sozusagen morphologisch. Wollte man die beiden Wasserarten nach physiologischen Gesichtspunkten differenzieren, würde die Grenze vermutlich bei einem viel höheren Borwert gezogen werden müssen. Ueber diesen Punkt müssten sich die Mediziner aussprechen.

4. Für die rationelle Bestimmung der Borgehalte wählten wir die Fotometrie und Titrimetrie. Die Gravimetrie ist als überholt zu betrachten. Die Atomabsorption konnte in bezug auf die Nachweisgrenze nicht befriedigen. Für die Messung der Borgehalte im Milligrammbereich, d.h. Mineralwässer mit mehr als 6 mg $H_3BO_3$/lt, konnten wir mit gutem Erfolg die Didiolkomplextitration heranziehen. Diese Bestimmung wird nach unseren Feststellungen nur durch grössere Eisengehalte gestört.

Für die Bestimmung der Mikrogrammengen erwiesen sich die Farbreaktionen mit Anthrachinonderivaten zur Fotometrie als die günstigsten. So konnten Borkonzentrationen bis herab zu 1 mg $H_3BO_3$/lt ohne Anreicherung gemessen werden, ohne dass die in Mineralwässern vorkommenden Salze störten. In den meisten Fällen war jedoch eine Erhöhung der Konzentration notwendig. Da hierbei auch die in an sich geringen Mengen vorhandenen Störelemente, wie Fluorid und Nitrat, angereichert wurden, erwies sich eine anschliessende Isolierung des Bors als unerlässlich. Zu diesem Zwecke wählten wir die Destillation des Bors als Methylester, wobei das Nitrat in geeigneter Art zerstört werden konnte.

5. In einem Analysenbericht eines Mineralwassers strebt man an, die Stoffe so darzustellen, wie sie in der Lösung existieren. Im deutschen Sprachraum wurde das Bor meistens als Metaborsäure, $HBO_2$, angegeben. Wir fragten uns nun, ob in der wässerigen Lösung wirklich die wasserärmere Form der Borsäure vorliegen könne. Bei Durchsicht der Literatur haben wir erkannt, dass diese Tradition auf einen Fehlschluss zu Beginn dieses Jahrhunderts zurückgeht. Wir stellten aus fester $H_3BO_3$ und $HBO_2$ wässerige Lösungen her und prüften sie in verschiedener Hinsicht. Ausserdem gingen wir die Literatur nach solchen Experimenten durch. Auf Grund der Leitfähigkeiten, Gefrierpunktserniedrigungen, Lösungswärmen, Ramanspektren und Zusammensetzungen der aus diesen Lösungen bei tiefer Temperatur erhaltenen Kristalle glauben wir, annehmen zu können, dass die Borsäure als $H_3BO_3$ in Lösung vorliegt und dass sie konsequenterweise im Analysenbericht als $H_3BO_3$ anzugeben ist.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Analytik

In dieser Arbeit wird über das Vorkommen des Bors in Trink-, Mineral- und Flusswässern, sowie in weiteren Materialien berichtet. Für die in Frage kommenden kleinen Mengen hat sich die fotometrische Bestimmung als Bor-Dianthrimid- und Bor-Karminsäure-Komplex am besten bewährt. Die bei Mineralwässern üblichen Natrium- und Calciumsalze stören die Bestimmung nicht, dagegen grössere Nitrat-, Fluorid- und Eisenmengen. Durch Verarbeitung unterschiedlicher Wassermengen, Zusatz- und Modellversuche oder durch Vergleich der ganzen sichtbaren Spektren können verfälschende Einflüsse aufgedeckt werden. Tiefe Borgehalte werden durch Eindampfen angereichert, und die Borsäure wird aus den Eindampfrückständen und von störenden Elementen als Methylester abgetrennt; das Nitrat wird vorher mit Devarda-Legierung zu $NH_3$ reduziert.

Blutproben wurden trocken verascht, oder es wurden die Eiweissbestandteile mit Trichloressigsäure ausgefällt; Harnproben wurden durch Kochen mit Perhydrol nass mineralisiert. In allen Rückständen wurde das Bor ebenfalls fotometrisch gemessen.

Für die Bestimmung von Milligramm-Mengen in Bor-reichen Mineralwässern konnte die Titration des Didiolkomplexes mit Erfolg herangezogen werden.

Die Borbestimmung arbeitet mit Standardabweichungen von 6 bis 9 %, 15 % bei den kleinsten Gehalten. Die relativen Fehler beschränken die Anzahl signifikanter Zahlen im Schlussresultat. Die Resultate waren in zu verschiedenen Zeiten erhobenen Wasserproben reproduzierbar.

Die Nachweisgrenzen der Methoden wurden durch eine Serie gemessener Blindwerte bestimmt, welche eine Zone der Unsicherheit und damit die kleinstmögliche noch mit Sicherheit bestimmbare Borkonzentration festgelegt haben. Verschiedene Methoden lieferten bei den gleichen Wasserproben die selben Resultate, und solche einiger anderer Autoren konnten reproduziert werden.

### Form der Borsäure in wässeriger Lösung

Bisher wurde in Analysenberichten von Mineralwässern das Bor als $HBO_2$ aufgeführt. Die durch Auflösen von fester $H_3BO_3$ und $HBO_2$ erhaltenen wässerigen Lösungen wurden nach Prüfung verschiedener Kriterien als identisch und als $H_3BO_3$-Molekel enthaltend befunden. Deshalb wird vorgeschlagen, das Bor in Mineralwasserberichten als $H_3BO_3$ = Orthoborsäure anzugeben.

Bor in Fluss- und Trinkwasser

Oberflächenwässer sind Bor-reicher als Quellwässer, es sei denn, diese kommen aus Bor-reichen Oxfordien-Mergeln, wie gewisse Beispiele aus dem Jura zeigen. Damit im Einklang steht, dass Fliessgewässer im Oberlauf, - gespiesen durch Quellwasser, - wenig Bor: 0,03 bis 0,05 mg $H_3BO_3$ pro lt, enthalten, im Unterlauf kann der Gehalt bis auf 2,5 mg $H_3BO_3$/lt ansteigen. Diese Zunahme beruht auf dem Zufluss der Bor-reichen Abwässer. In demjenigen von Bern konnte ein Gehalt von 3 mg $H_3BO_3$/lt gemessen werden. Das Bor in den Abwässern kommt vermutlich aus den Bleichzusätzen der Waschmittel. Das in die Schweiz eingeführte Bor stimmt etwa mit der durch die Flüsse ausgeschwemmten Menge überein. Die Trinkwässer der Schweiz enthalten im Durchschnitt 0,11 (0,040-0,27) mg $H_3BO_3$/lt. Die daraus berechnete tägliche Boraufnahme von 38 µg Bor macht nur 1 Prozent der geschätzten Boraufnahme von 4 mg aus der festen Nahrung aus.

Bor in Mineralwässern

Mineralwässer enthalten im Durchschnitt ca. 30mal mehr Borsäure als Trinkwässer: 2,8 mg $H_3BO_3$/lt (Bereich 0,034 bis 38) oder, wenn die 5 über 100 mg liegenden Beispiele mitberücksichtigt werden, 29 mg $H_3BO_3$ pro lt. Die hohen Gehalte werden von den Quellen mit Natrium (Mittel 10 mg $H_3BO_3$/lt), die tiefen Werte von Quellen mit Calcium als Hauptkation gestellt (Mittel 0,63 mg $H_3BO_3$/lt). Diese Erscheinung wird mit der unterschiedlichen Entstehung der wasserliefernden Schichten erklärt: Kalk und Gips haben sich in ziemlich reiner Form aus den einstigen Meeren, die bereits Bor-haltig waren, abgetrennt.

Eine Verlagerung des Bors ergab sich einerseits durch die Chemosorption an ausfallende Tone, und andererseits wurde beim Eindunsten der Meere nach dem Ausfallen des Natriumchlorides das Bor in den verbleibenden Lösungen angereichert. Die Bor-reichen Quellen können als Auslaugungsprodukte der Rückstände der einstigen Mutterlaugen oder der mit Bor imprägnierten tonigen Schichten aufgefasst werden. Bei den Bor-reichen Bündner-Säuerlingen könnte das Bor ausserdem als Produkt metamorphischer Entgasungsvorgänge erklärt werden.

## LITERATURVERZEICHNIS

Nur eingeklammerte Jahrzahlen bedeuten im Text einen Literaturhinweis.


Abegg — Handbuch der anorganischen Chemie 3, 1. (1906)

Agazzi E.J. — Anal. Chem. 39, 233-5 (1967)

Akagi M. Masava T. & Kaneshima H.: J. of Pharm. Soc. Japan 82, 934-6 (1962)

AOAC — Official Methods of Analysis of the Association of official agricultural Chemists 10. Aufl. (1965) S. 530

Arrhenius S. — Z. physikal. Chem. 1, 631 (1887)

Austin C.M. & McHargue J.S. J. Assoc. Office Agr. Chemists 31, 427-31 (1948)

Baron H. — Z. analyt. Chem. 143, 339-49 (1954)

Bayer F. & Co. — Chem. Zbl. 1206, 1905 II

Belcher R. — Anal. chim. Acta 50, 261-7 (1970)

Berger K.C. & Truog E. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 419-22 (1945)

Bersin Th. — Biochemie der Mineral- und Spurenelemente. Akad. Verlagsges. Frankfurt a. M. (1963)

Bertrand G. & Agulhon H. Bull. Soc. chim. France [4] 7, 90-99 & 125-30 (1910)

Bertrand G. — C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 155, 248-51 (1912); 156, 2027-9 (1913); 158, 201-4 (1914); 202, 605-9 (1936); 204, 1019-21 (1937); 213, 221-4 (1941); 218, 532-5 (1944)

Bobko E.W. — Bodenkunde und Pflanzenern. 4, 327-33 (1937)

Bowen H.J.M. — Trace Elements in Biochemistry. Academic Press, New York (1966)

Cadisch J. — Verh. Nat. forsch. Ges. Basel 42, 138-76 (1930-31)

Callicoat D.L. & Wolszon J.D.: Anal. Chem. 31, 1434-7 (1959)

Capelle R. — Chimie Analytique 45, 303 (1963)

Carlson R.M. & Paul J.L.: Anal. Chem. 40, 1292-5 (1968)

Coursier J. Huré J. & Platzer R.: Analyt. chim. Acta 13, 379-86 (1955)

Desfosses — Ann. Chim. Phys. [2] 16, 72 (1821)

Diemair W. & Postel W. : Handbuch der Lebensmittelchemie II/2 S. 877 ff. Fremde Stoffe und Konservierungsmittel. Springer, Berlin (1967)

Dimroth O. & Fick R.: Justus Liebigs Annalen der Chemie 411, 315-38 (1916)

Dieulafait L. C.r. hebd.Séances Acad.Sci. 95, 999 (1882)

Doer ffel K. Beurteilung von Analysenverfahren. Springer, Berlin. (1965)

Ducret L. Analyt. chim.Acta 17, 213-9 (1957)

Ellis G.H. u.a. Anal.Chem. 21, 1345-8 (1949)

Engelmann C. (1967) referiert in Z.analyt.Chem. 244, 337(1969)

Escher G.v. Neujahrsblatt d.Nat.forsch.Ges.Zürich I 56, 9-19 (1854)

Fellenberg Th.v. Mitt.Lebensmittelunters.Hyg. 1, 193-4 (1911) & 19, 43-8 (1928)

Fresenius W. Z. analyt.Chem. 82, 231 (1930)

Frey M. Die Metamorphose des Keupers vom Tafeljura bis zum Lukmanier-Gebiet. Diss.Bern (1969) Beiträge zur geol.Karte d.Schweiz, 137.Lieferung.

Friedheim C. Leitfaden für die quantitative chemische Analyse (1905)

Gaestel Ch. & Huré J.: Bull.Soc. chim. France N.S. 16, 830-1(1949)

Gagliardi E. & Wolf E. referiert in Z.analyt.Chem. 242, 130-1 (1968)

Gerloff G.C. Physiol.plant. 21, 368-77 (1968)

Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie Syst.Nr.13, Bor (1926) & (1954)

Goldschmidt V.M. & Peters Cl.: Nachr.Ges.Wiss.Göttingen 360(1932)

Goldschmidt V.M. & Muir A.: Geochemistry. Oxford Press (1970)

Goward G.W. & V.R. Wiederkehr: Anal.Chem. 35, 1542-5 (1963)

Gräbner H.J. Z.analyt.Chem. 184, 327-41 (1961)

Grünhut L. Z.physikal.Chem. 48, 569-76 (1904)

Grünhut L. Z.Balneologie 4, 433 & 470 (1911)

Gübeli O. Die chemische Untersuchung von Mineral - wasser. Wagner, Innsbruck (1948)

Gübeli O. Mitt.Lebensmittelunters.Hyg. 41, (1950)

Harder H. Nachr.Wiss. Ges. Göttingen Math.Phys.Klasse 67-183 (1959) & 1-26 (1961)

Harder H. Geochim.&Cosmochim.Acta 21, 284-94 (1961)

Hartmann A. Mitt. Aarg. Nat. forsch. Ges. Heft 17, (1925)

Hartmann A. Viertel Jahr. Schr. Nat. Zürich 72, 237-90 (1927)

Hasler A. Landwirtschaftliches Jahrbuch d. Schweiz 56, 486-93 (1942) & 58, 1-36 (1944)

Hatcher J. T. & Wilcox L. V. : Anal. Chem. 22, 567-9 (1950)

Hayes M. R. & Metcalfe J. The Analyst 87, 956-69 (1962)

Heggen G. Am. J. Sci. 242, 528-33 (1944)

Hermanns P. H. Z. anorg. allg. Chem. 142, 83-110 & 399-400 (1925)

Hibben J. Am. J. Sci. A35, 113-25 (1938)

Hirst D. M. Geochim. & Cosmochim. Acta 26, 1147-87 (1962)

Hove E. u. a. Am. J. Physiol. 127, 689-701 (1939)

Ingri N. s. Schluss

Jakob J. Chemische Analyse der Gesteine und Mineralien Birkhäuser, Basel (1952)

Jander G. & Spandau H. Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. Springer, Berlin (1952)

Jander G. & Blasius E. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Hirzel, Stuttgart (1969)

Jaspersen H. P. & Schlumpf M. Schweiz. Apoth. Ztg. 107, 622-37 (1969)

Jay H. C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 121, 896-9 (1895)

Job C. Resorption und Ausscheidung von peroral zugeführtem Bor. Siehe M. S. Meier (1971)

Jones L. C. J. Soc. chem. Ind. 12, 432 (1893) & Z. anorg. allg. Chem. 20, 212 (1899)

Kahlenberg L. & Schreiner O. Z. physikal. Chem. 20, 547-68 (1896)

Kaiser H. & Specker H. Z. analyt. Chem. 149, 46-66 (1956)

Kaiser H. Z. analyt. Chem. 209, 1-18 (1965)

Keller W. T. Eclogae Geol. Helv. 17, 3-75 (1922)

Kent N. L. Biochem. J. 35, 837-44 (1941)

Koch O. & Koch G. Handbuch der Spurenanalyse. Springer, Berlin (1964)

Koenig M. A. Kleine Geologie der Schweiz. Ott, Thun (1967)

Komarowsky A. S. & Poluektoff N. S. : Z. analyt. Chem. 102, 283-4 (1935)

Konikowski T. & Farr L. E. Clin. Chem. 7, 378-85 (1965)

Kuemmel D. F. & Mellon M. G. : Anal. Chem. 29, 378-82 (1957)

Langmyhr F. J. & Skaar O. B. : Analytica chim. Acta 25, 262-70 (1961)

Liebich B. u.a. Analyt.chim.Acta 52, 305-12 (1970)

Lucchesi C.A. & de Ford D.D.: Anal.Chem. 29, 1169-71 (1957)

Luke C.L. Analyt.chim.Acta 45, 377-81 (1969)

Lux H. Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Bergmann, München (1967)

Lüthi A.J. Die Mineralbäder des Kantons Bern. Diss. Bern (1957)

Maeck W.J. u.a. Anal.Chem. 35, 62-5 (1963)

Marcantonatos M. u.a.: Helv. 52, 538-43 (1969)

Marignac C. Z. analyt.Chem. 1, 404 (1861)

Meier M.S. Perorale Bor-Resorption bei Trinkkuren mit den Bor-reichen Tarasper Mineralquellen. Vortrag an der Deutsch-Oesterreich-Schweizerischen Tagung für Physikalische Medizin, Balneologie und Bio-Klimatologie am 7.-9. 10. 1971 in Lindau. Publ. wahrsch. in Z.phys.Med.

Menzel H. Z. anorg. allg. Chem. 220, 49-66 (1934)

Mertz W. Human Nutrition Research Division, Agricultural Research Service U.S. Dept. of Agriculture Beltsville Maryland 20705. Vortrag: Present Status and Perspectives of trace elements Research. 8. Int.Congress of Nutrition. Prag 28.8. -5.9. 1969.

Monnier D. u.a. Z.analyt.Chem. 247, 188-91 (1969)

Myers J. J.chem.Soc. 111, 172-9 (1917)

Naftel J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 407 (1939)

Nicholls G.D. Sci.Progr. 51, 12-31 (1963)

Nussberger G. Jahresber. Nat.forsch.Ges.Graubünden 43, 73(1899)

Nussberger G. Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz (1937) Sonderdruck der Mitt.Lebensmittelunters.Hyg. 26 - 28, (1935-37)

Pasztor L. & Bode J.: Analyt.chim. Acta 24, 467-73 (1961)

Planta A.v. in Fr. Kaiser: Die Therme von Ragaz-Pfäfers (1869)

Plotnikov K.J. Nutrition Abstracts Revs. 30, 1138 (1960)

Pohl F. Z.analyt.Chem. 157, 6-13 (1957)

Potter P.E. Geochim.u.Cosmochim.Acta 27, 669-94 (1963)

Riedel J.T. Przegl. Elektroniki 6, 492-7 (1965) referiert in Nucl. Sci. Abstr. 20, 16915 (1966)

Riley J.P. J. Appl. Chem. 11, 190-2 (1961)

Riley J.P. & Skirrow G. Chemical Oceanography. Academic Press New York (1965)

Riesenfeld E.H. Lehrbuch der anorganischen Chemie (1943)

Rosenbladt Th. & Gooch F.A.: Z. analyt. Chem. 26, 18-23 & 364-7(1887)

Roth H. & Beck W. Z. analyt. Chem. 141, 404-14 (1954)

Sauchelli V. Trace Elements in Agriculture. van Nostrand, New York (1969)

Sauer K.H. & Eckhard: Z. analyt. Chem. 221, 274-85 (1966)

Schäfer H. Z. anorg. allg. Chem. 247, 96-112 (1941)

Scheffer F. & Schachtschabel P.: Lehrbuch der Bodenkunde. Enke. Stuttgart (1970)

Schmucker Th. Naturwissenschaften 20, 839 (1932)

Schulek E. u.a. Z. analyt. Chem. 151, 1-15 (1956)

Schwarz K. in Mills C.F.: Trace Elements in Animals. Livingstone, Edinburgh (1970)

Shelton H.S. Z. physikal. Chem. 43, 494-8 (1903)

Skaar O.B. Analyt. chim. Acta: 28, 200-4 (1963) & 32, 508-14 (1965)

Smith W. u.a. Anal. Chem. 27, 295-7 (1955)

Sommer A.L. & Lipmann C.B.: Plant. Physiol. 1, 231-49 (1926) & Science 66, 482-4 (1927)

Spicer G.S. & Strickland J.D.H.: Analyt. chim. Acta 18, 231-39 & 523-33 (1958)

Srivastava R.D. u.a.: Anal. Chem. 34, 209-10 (1962)

Stackelberg M.v. u.a.: Z. Elektrochem. 43, 14-28 (1937)

Statistische Erhebungen der Wasserversorgungen der Schweiz. SVGW (1968)

Stettbacher A. Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 29, 201-17 (1938)

Strecker A. Ann. Chem. Pharm. 95, 180 (1855)

Stromeyer A. Ann. Chem. Pharm. 100, 82-99 (1856)

Sung Lee & S. Aronoff: Science 158, 798-9 (1967)

Thiel A. & Siebeneck H. : Z. anorg. allg. Chem. 220, 236-46 (1934)

Thierig D. & Umland F.: Z. analyt. Chem. 215, 401-6 (1966)

Treadwell F. P. Die chemische Untersuchung der Heilquellen von Baden (1896)

Treadwell F. P. Die chemische Untersuchung der Heilquellen von Passugg (1898)

Treadwell F. P. & Treadwell W. D.: Lehrbuch für quantitative Analyse. 11. Auflage (1941)

Umland F. & Janssen A. Z. analyt. Chem. 219, 121-7 (1966)

Underwood E. J. Trace Elements in Human and Animal Nutrition Academic Press, New York 3. Aufl. (1971)

Uppström L. R. Analyt. chim. Acta 43, 475-86 (1968)

Volborth A. Elemental Analysis in Geochemistry. Elsevier, Amsterdam (1969)

Wedepohl K. Geochemie 1224-b Smlg. Gö. (1967)

Wenger R. & Högl O.: Mitt. Lebensmittelunt. Hyg. 59, 525-45 (1968)

Winogradow A. Spurenelemente in der Landwirtschaft. Akademieverlag, Berlin (1958)

Wittstein D. & F. Apoiger: Ann. Chem. Pharm. 103, 362-4 (1857)

Wünsch G. & Umland F. Handbuch der analytischen Chemie. Bor. Band IIIa α 1. Springer, Berlin (1971)

Zorkin F. P. J. Appl. Chem. UdSSR 9, 1505 (1936) (nicht eingesehen).

Ingri N . u. a. Acta Chem. Scand. 11, 1034-58 (1957).

# Curriculum Vitae

Am 14. März 1937 wurde ich, Hans Senften, als Sohn des Rudolf Manfred, Notar in Weissenburg/Simmental, und seiner Frau, Martha, geb. Studer, in Erlenbach geboren. Ich besuchte während 5 Jahren die Primarschule in Därstetten und 4 Jahre die Sekundarschule in Erlenbach. Im Frühjahr 1953 trat ich in die Klasse IV des Gymnasiums Burgdorf ein und bestand im Herbst 1957 die Matura, Typus B. Dann immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern, um Chemie als Hauptfach, Physik und Mathematik als Nebenfächer zu studieren. Im November 1962 verheiratete ich mich mit Rosmarie Neuhaus. Während des Wintersemesters 1962/63 arbeitete ich an der Universität Wien. Im Frühjahr 1963 setzte ich meine Studien in Bern fort und schloss im Februar 1965 mit dem Lizentiat ab.

Während des Studiums war ich zeitweise als Hilfslehrer für Chemie, Physik und Mathematik an der Kantonsschule Solothurn, am Gymnasium Kirchenfeld und am Seminar Marzili tätig. Von Mitte März 1965 bis Juli 1969 bekleidete ich die Stelle des nebenamtlichen Betriebschemikers der Weissenburg Mineralthermen AG, Thun. Gleichzeitig begann ich die Arbeit bei Herrn Professor Dr. O. Högl am Institut für Lebensmittelchemie in Bern, welche zunächst im Erarbeiten von verschiedenen Analysenmethoden zur Mineralwasseruntersuchung bestand. Im Juni 1968 begann ich unter seiner Leitung meine Dissertation über Borsäure in Trink- und Mineralwässern. Diese Arbeit konnte im Herbst 1971 abgeschlossen werden.